

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-280202

(43)Date of publication of application : 02.10.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2002-084074

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.2002

(72)Inventor : MIZUTANI KAZUYOSHI

KANNA SHINICHI

SASAKI TOMOYA

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition suitable for use under an exposure light source of ≤ 160 nm, particularly F2 excimer laser light (157 nm) and to concretely provide a positive resist composition ensuring small line edge roughness and few development defects.

SOLUTION: The positive resist composition comprises (a) a resin in which a group which is released by decomposition by the action of an acid contains at least one fluorine atom and a cyclic structure and which is decomposed by the action of an acid to increase solubility in an aqueous alkali solution, (b) a compound which generates an acid upon irradiation with an actinic ray or a radiation and (c) a solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The compound which generates an acid by the exposure of the resin whose solubility over an alkali water solution the radical from which it secedes by decomposition by operation of an acid decomposes according to the operation of an acid containing at least one fluorine atom and cyclic structure, and improves, (b) activity beam of light, or a radiation, and the positive-resist constituent characterized by containing the (c) solvent.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the positive-resist constituent used suitable for micro lithography processes, such as manufacture of a VLSI and a high capacity microchip, and other photofabrication processes. Furthermore, it is related with the positive-resist constituent which can form in detail the pattern made highly minute using vacuum ***** 160nm or less.

[0002]

[Description of the Prior Art] the integrated circuit is raising the degree of integration increasingly, and consists of the line breadth below a quarter micron in manufacture of semiconductor substrates, such as a VLSI, -- processing of a detailed pattern has overly come to be needed. As one of the means which attains detailed-ization of a pattern, short wavelength-ization of the exposure light source used in the case of the pattern formation of a resist is known.

[0003] For example, i line (365nm) of a high pressure mercury vapor lamp has been used for manufacture of the semiconductor device of the degree of integration to 64M bit as the light source to current. As a positive resist corresponding to this light source, many constituents containing the naphthoquinonediazide compound as novolak resin and a sensitization object were developed, and sufficient result has been stored in processing of the line breadth to about 0.3 micrometers. Moreover, instead of i line, KrF excimer laser light (248nm) has been adopted as manufacture of the semiconductor device of a 256 M bit or more degree of integration as the exposure light source. Furthermore, in order to form use of the ArF excimer laser light (193nm) which is the light source of short wavelength, and a pattern 0.1 more micrometers or less from recent years for the purpose of semi-conductor manufacture of the degree of integration beyond 1G bit, use of F2 excimer-laser light (157nm) is considered.

[0004] According to short-wavelength-izing of these light sources, the constituent and its compound structure of a resist ingredient are also changing a lot. The constituent which combined the compound (photo-oxide generating agent) which generates an acid in the exposure of far-ultraviolet light, and the so-called chemistry magnification mold resist have been developed using the resin which made the basic frame small Pori (hydroxystyrene) of

absorption in 248nm field as a resist constituent for exposure by KrF excimer laser light, and was protected by the acidolysis radical as a principal component.

[0005] Moreover, the chemistry magnification mold resist which used the acidolysis nature resin which introduced into the principal chain or side chain of a polymer the alicyclic structure which does not have absorption in 193nm as a resist constituent for ArF excimer laser light (193nm) exposure has been developed.

[0006] As opposed to F2 excimer-laser light (157nm) Also in the above-mentioned alicycle mold resin, it becomes clear that absorption of 157nm field is large and inadequate for obtaining the pattern 0.1 micrometers or less made into the purpose. On the other hand, it is reported by Proc.SPIE.Vol.3678.13 page (1999) that the resin which introduced the fluorine atom (perfluoro structure) has sufficient transparency for 157nm. the structure of an effective fluororesin -- Proc.SPIE.Vol.3999.330 page (2000) -- said -- 357 pages (2000) -- said -- it is proposed by 365 pages (2000), WO -00/No. 17712, etc., and examination of the RESHISUTO constituent containing fluorine content resin has been made.

[0007] However, the resist constituent containing the fluororesin for F2 excimer-laser light exposure has problems, like there are many Rhine edge roughness and development defects, and solution of these points was desired. The Rhine edge roughness means originating in the property of a resist and presenting the configuration where the Rhine pattern of a resist and the edge of a substrate interface were irregularly changed in the direction perpendicular to the direction of Rhine. When this pattern is observed from right above, an edge is visible to unevenness (**several nm - about dozens of nm). When this unevenness has large unevenness, it causes a poor electrical property and makes the yield fall, since a substrate imprints according to an etching process.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is offering 160nm or less and the especially suitable positive-resist constituent for use of the exposure light source of F2 excimer-laser light (157nm), and is specifically offering a positive-resist constituent with small Rhine edge roughness and number of development defects.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. reached [that the purpose of this invention is attained with the following specific constituents, and] a header and this invention, as a result of inquiring wholeheartedly with careful attention to many above-mentioned properties. That is, this invention is the following configuration.

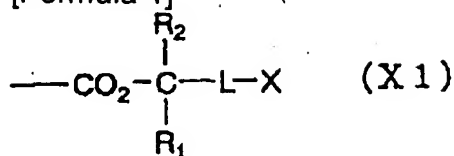
[0010] (1) The compound which generates an acid by the exposure of the resin whose solubility over an alkali water solution the radical from which it secedes by decomposition by operation of the (a) acid decomposes according to the operation of an acid containing at least one fluorine atom and cyclic structure, and improves, (b) activity beam of light, or a radiation, positive-resist constituent characterized by containing the (c) solvent.

[0011] Hereafter, following the (2) - (7) is further mentioned as a mode of desirable operation of this invention.

(2) A positive-resist constituent given in the above (1) characterized by containing the structure by which the above-mentioned resin (a) is shown by the general formula (X1).

[0012]

[Formula 1]

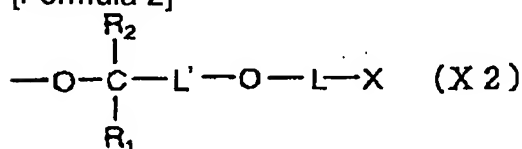


[0013] among a formula, even if R1 and R2 are the same, they may differ from each other, and they express a hydrogen atom or an alkyl group. L expresses single bond or a divalent connection radical. X expresses the radical which has at least one of a fluorine atom and the fluoro alkyl groups, and at least one of alicycle structure and the ring structures.

[0014] (3) A positive-resist constituent given in the above (1) characterized by containing the structure by which the above-mentioned resin (a) is shown by the general formula (X2).

[0015]

[Formula 2]

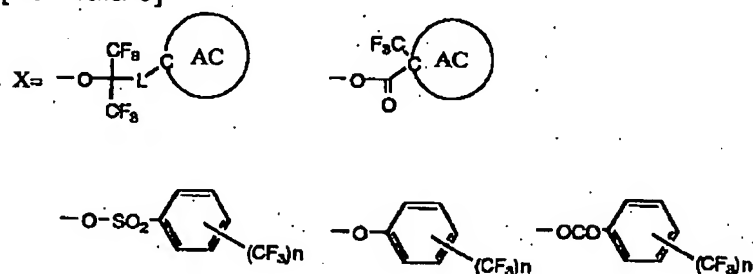


[0016] (R1, R2, L, and X are similarly defined in the above-mentioned formula (X1) among a formula.) L' expresses an alkylene group, a cyclo alkylene group, an arylene radical, or an aralkylene group.

[0017] (4) The above (2) characterized by choosing Above X from the following, or a positive-resist constituent given in (3).

[0018]

[Formula 3]

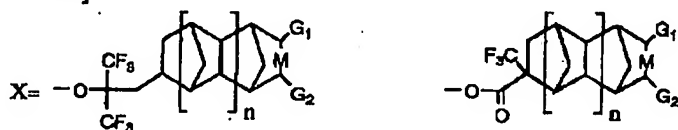


[0019] (AC expresses alicycle structure among a formula.) n expresses the integer of 1-3. L expresses single bond or a divalent connection radical.

[0020] (5) A positive-resist constituent given in the above (4) characterized by choosing Above X from the following.

[0021]

[Formula 4]

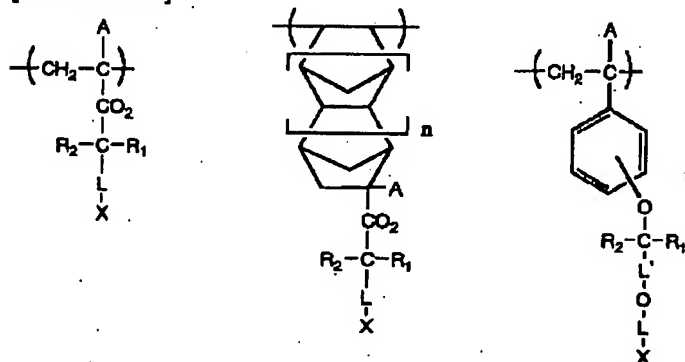


[0022] (M expresses single bond or a double bond among a formula.) even if G1 and G2 are the same, they may differ from each other, and they express a hydrogen atom, a fluorine atom, a fluoro alkyl group, a cyano group, or a hydroxyl group. n expresses 0 or 1.

[0023] (6) A positive-resist constituent given in the above (1) whose above-mentioned resin (a) is characterized by having one repeat unit of the following general formulas.

[0024]

[Formula 5]

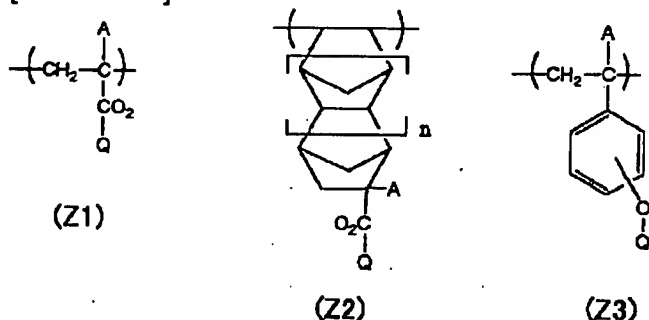


[0025] (A expresses among a formula the radical chosen from a hydrogen atom, a methyl group, a cyano group, a trifluoromethyl radical, a fluorine atom, a chlorine atom, and a bromine atom.) even if R1 and R2 are the same, they may differ from each other, and they express a hydrogen atom or an alkyl group. L expresses single bond or a divalent connection radical. L' expresses an alkylene group, a cyclo alkylene group, an arylene radical, or an aralkylene group. X -- a fluorine atom and a fluoro alkyl group -- the radical of either, alicycle structure, and ring structure which has either at least is expressed at least. n expresses 0 or 1.

[0026] (7) A positive-resist constituent given in either of above-mentioned (1) - (6) to which the above-mentioned resin (a) is characterized by having the following repeat unit (Z1) - (Z3) either further.

[0027]

[Formula 6]



[0028] (A expresses among a formula the radical chosen from a hydrogen atom, a methyl group, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a trifluoromethyl radical, and a cyano group.) Q expresses a hydrogen atom, an alkyl group, an aralkyl radical, or an aryl group. However, although Q may be acidolysis nature, both a fluorine atom and cyclic structure are

not included in Q in that case at coincidence. n expresses 0 or 1.

[0029]

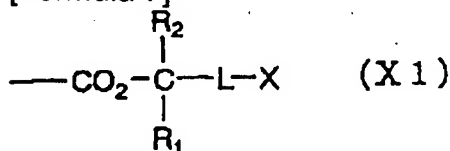
[Embodiment of the Invention] Hereafter, the compound used for this invention is explained to a detail.

[1] Resin (a component)

In this invention, resin (a) is resin whose solubility over an alkali water solution the radical from which it secedes by decomposition by operation of an acid decomposes according to the operation of an acid containing at least one fluorine atom and cyclic structure, and improves. Cyclic structure may have the bridging. as the radical which has the radical from which it secedes according to an operation of an acid -- for example (X1) -- and (X2) it is mentioned.

[0030]

[Formula 7]

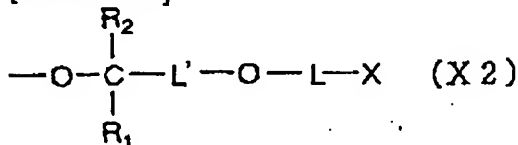


[0031] among a formula, even if R1 and R2 are the same, they may differ from each other, and they express a hydrogen atom or an alkyl group. L expresses single bond or a divalent connection radical. X -- a fluorine atom and a fluoro alkyl group (alkyl group which has at least one fluorine atom) -- the radical of either, alicycle structure, and ring structure which has either at least is expressed at least.

In addition, the radical from which it secedes according to an operation of an acid is C(R1)(R2)-L-X.

[0032]

[Formula 8]



[0033] (R1, R2, L, and X are similarly defined in the above-mentioned formula (X1) among a formula.) L' expresses an alkylene group, a cyclo alkylene group, an arylene radical, or an aralkylene group.

[0034] The alkyl group in R1 and R2 is desirable, and the straight chain of carbon numbers 1-8, branching, and an annular alkyl group are mentioned. Specifically, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, i-propyl group, butyl, i-butyl, t-butyl, an amyl group, i-amyl group, t-amyl group, a hexyl group, a cyclohexyl radical, an octyl radical, a 2-ethylhexyl radical, etc. are mentioned. The alkyl group as R1 and R2 may have the substituent, can mention an aryl group, an amide group, an ureido radical, a urethane group, a hydroxy group, a carboxy group, a halogen atom, an alkoxy group, a thio alkoxy group, an acyl group, an acyloxy radical, an alkoxy carbonyl group, a cyano group, a nitro group, etc. as a substituent, and is 15 or less carbon number preferably.

[0035] As a divalent connection radical in L, although an alkylene group, an arylene radical, an aralkylene group, etc. are mentioned, you may have in them the radical further chosen from -O-, -CO-, -CO₂-, -OSO-, -S-, -SO-, and -SO₂-. As an alkylene group, preferably, carbon numbers 1-8 are caused, and the straight chain of carbon numbers 1-4 or the alkylene group of branching is mentioned preferably, for example, methylene, ethylene, a propylene, etc. are mentioned. as an arylene radical -- desirable -- carbon numbers 6-14 -- the arylene radical of carbon numbers 6-10 is mentioned more preferably, for example, a phenylene group is mentioned as a desirable thing. As an aralkylene group, preferably, carbon numbers 7-18 are caused, and the aralkylene group of carbon numbers 7-11 is mentioned preferably, for example, a phenylene methylene group and phenylene ethylene are mentioned as a desirable thing. These radicals may have substituents, such as a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group (preferably carbon numbers 1-4).

[0036] L' can mention the straight chain alkylene group of carbon numbers 2-10, the cyclo alkylene group of carbon numbers 6-14, the arylene radical of carbon numbers 6-14, or the aralkylene group of carbon numbers 7-15 preferably. What has the example [be / the same as that of L / it] of these radicals is mentioned. Moreover, you may have the substituent like L.

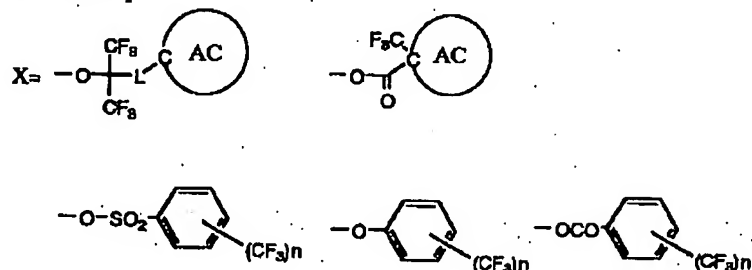
[0037] X -- a fluorine atom and a fluoro alkyl group -- at least -- the radical of either, alicycle structure, and ring structure which has either at least -- it is . As a fluoro alkyl group (alkyl group which has at least one fluorine atom) The alkyl group by which at least one hydrogen atom was permuted by the fluorine atom in the above-mentioned alkyl group as R1 and R2 can be mentioned. The alkyl group preferably permuted by the fluorine atom in at least one hydrogen atom in the straight chain of carbon numbers 1-8, branching, and an annular alkyl group can be mentioned. For example, a fluoro methyl group, difluoromethyl group, a trifluoromethyl radical, a fluoro ethyl group, a difluoro ethyl group, a trifluoroethyl radical, a pentafluoroethyl radical, the perfluoroalkyl radical of the other carbon numbers 1-8, etc. are mentioned, and it is a trifluoromethyl radical especially preferably. As alicycle structure in X, a monocycle mold may be used and a polycyclic mold may be used. As a monocycle mold, the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-8 is mentioned preferably, for example, a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, cyclo butyl, a cyclo octyl radical, etc. can be mentioned. As a polycyclic mold, the cycloalkyl radical of 6-20 carbon numbers is mentioned preferably, for example, an adamantyl radical, a norbornyl radical, an isoboronyl radical, a camphor nil radical, a JISHIKURO pentyl radical, alpha-PINERU radical, a tricyclo deca nil radical, the tetracyclo dodecyl, a loss TANIRU radical, etc. can be mentioned. In addition, some carbon atoms in a cycloalkyl radical may be permuted by hetero atoms, such as an oxygen atom. As ring structure in X, the thing of carbon numbers 4-14 is desirable, for example, the benzene ring, a naphthalene ring, and an anthracene ring are mentioned. Moreover, you may be the hetero ring which has an oxygen atom, a sulfur atom, and a nitrogen atom in endocyclic. As an example of a hetero ring, a furan ring, a thiophene ring, etc. are mentioned, for example.

[0038] These alicycle and rings may have the substituent and an alkyl group (preferably carbon numbers 1-4), an alkoxy group (preferably the carbon numbers 1-8, more preferably a carbon number 1 or 2), a hydroxyl group, a nitro group, a cyano group, a halogen atom, etc.

are mentioned. The radical which has polarities, such as a methoxy group, a hydroxyl group, and a cyano group, preferably especially is excellent in adhesion with a substrate, and desirable.

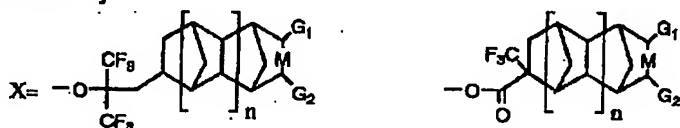
[0039] In X, the fluorine atom or the fluoro alkyl group may be coupled directly with alicycle structure or ring structure, and may be combined through a connection radical. The radical mentioned as a connection radical as L which can be set a formula (X1), for example can be mentioned.

[0040] The thing of the following structure is mentioned as a desirable radical of Above X.
[Formula 9]



[0041] (AC expresses alicycle structure among a formula.) n expresses the integer of 1-3. L is synonymous with the thing in a formula (X1). As an example of X, the thing of the following structure is mentioned more preferably.

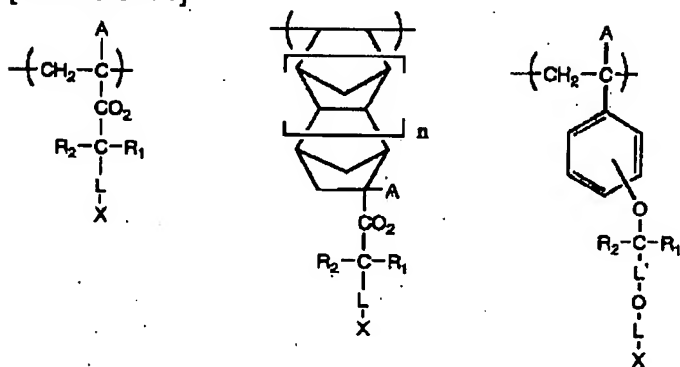
[Formula 10]



[0042] (M expresses single bond or a double bond among a formula.) even if G1 and G2 are the same, they may differ from each other, and they express a hydrogen atom, a fluorine atom, a fluoro alkyl group, a cyano group, or a hydroxyl group. The fluoro alkyl group is synonymous with the fluoro alkyl group which Above X has as G1 and G2. n expresses 0 or 1.

[0043] The following structure is mentioned as a polymerization nature repeat unit which has these.

[Formula 11]



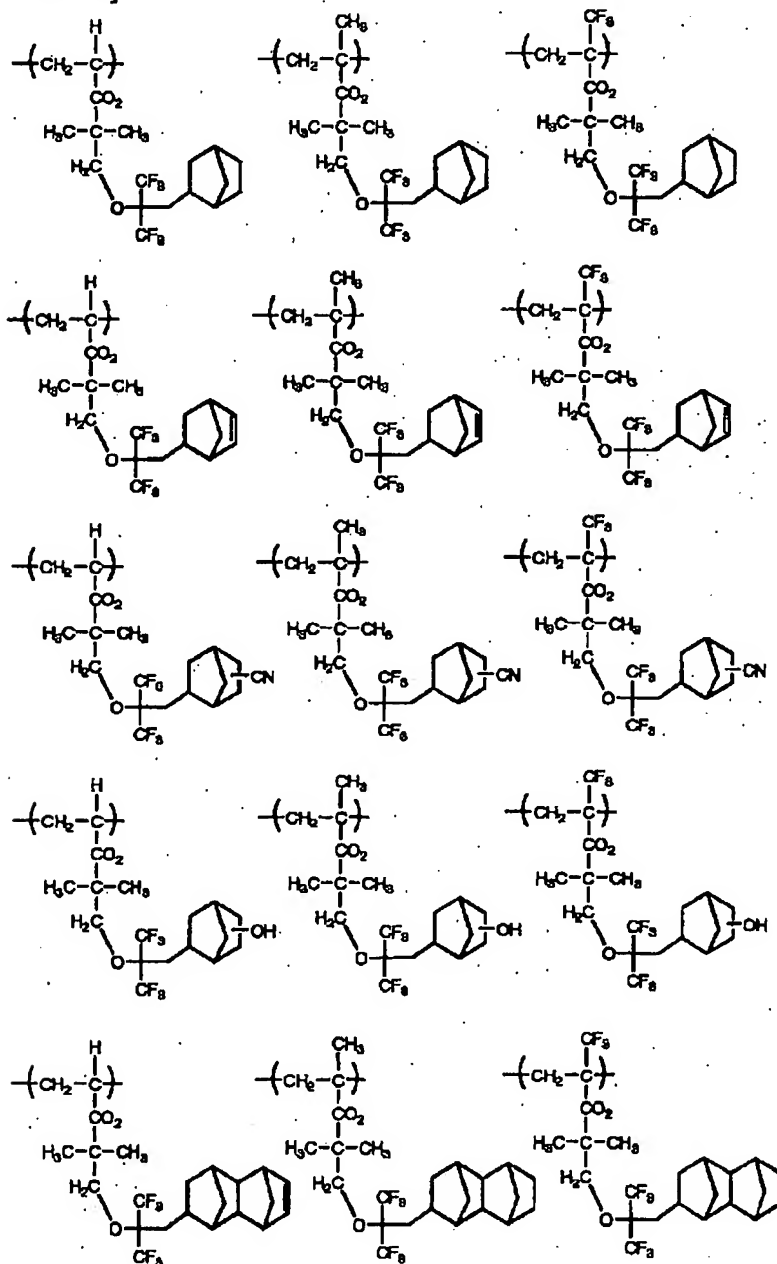
(A expresses among a formula the radical chosen from a hydrogen atom, a methyl group, a

cyano group, a trifluoromethyl radical, a fluorine atom, a chlorine atom, and a bromine atom.) R1, R2, L, and X are similarly defined in the above-mentioned formula (X1). n expresses 0 or 1. L' is similarly defined in the above (X2).

[0044] Although the example of a repeat unit of having the above-mentioned general formula (X1) or (X2) the radical expressed is shown hereafter, it does not limit to these.

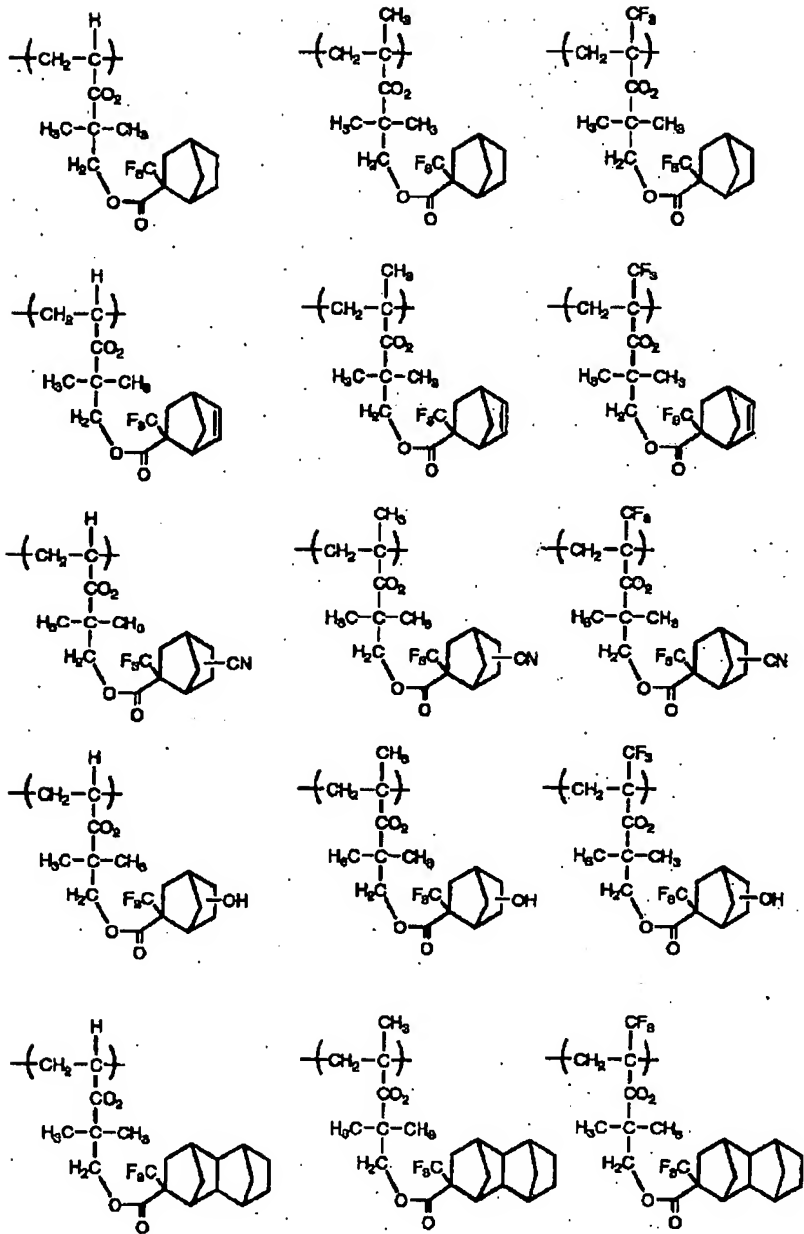
[0045]

[Formula 12]



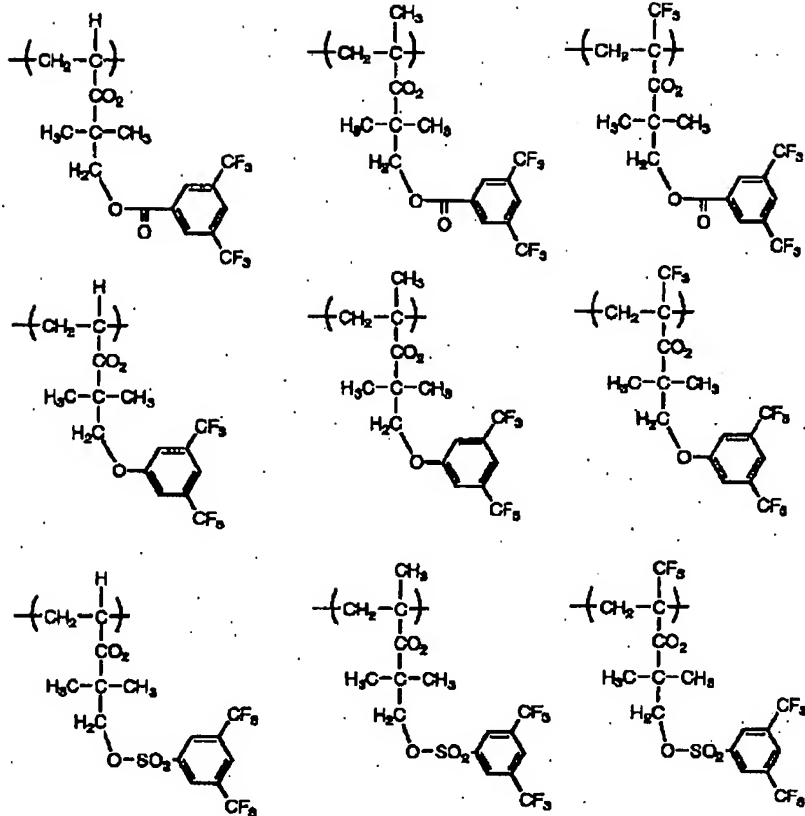
[0046]

[Formula 13]



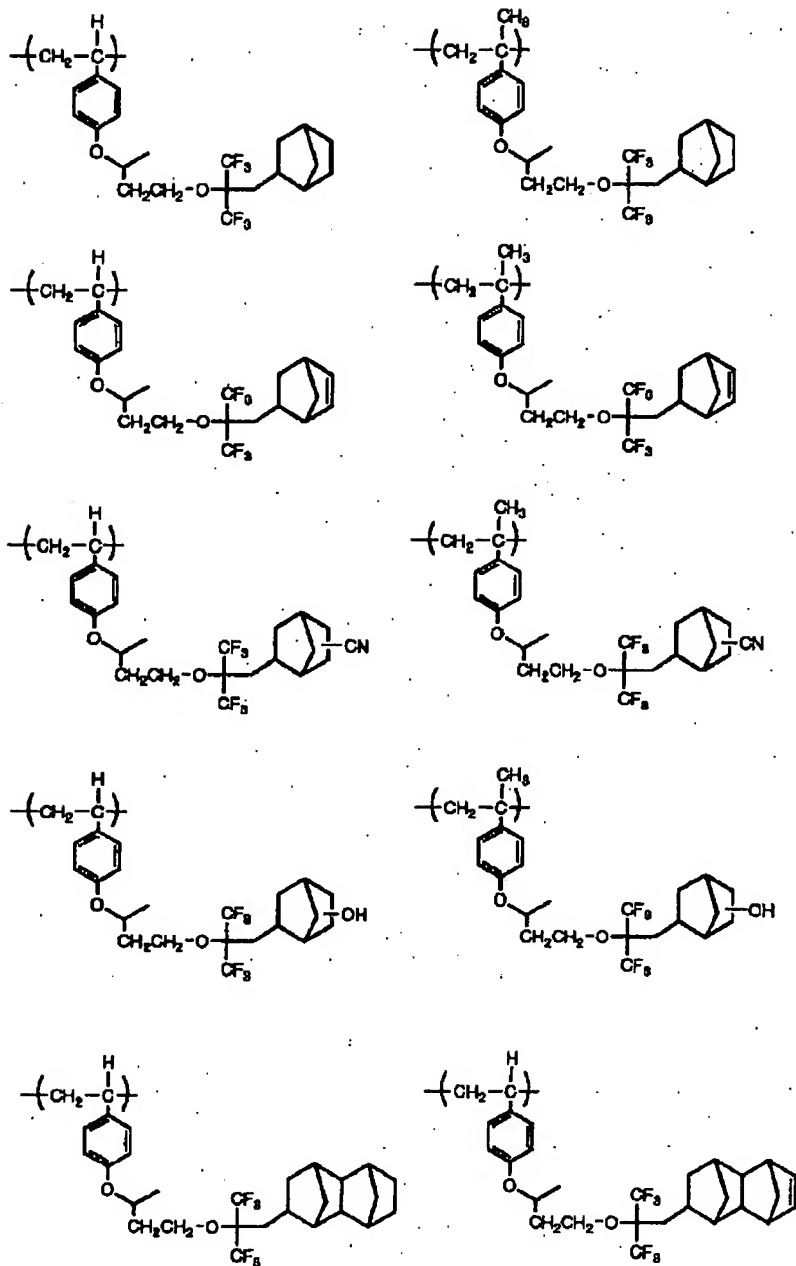
[0047]

[Formula 14]



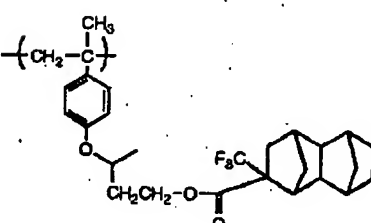
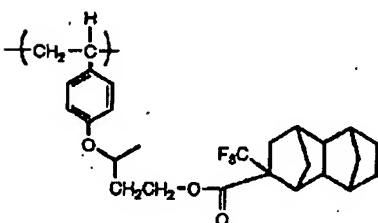
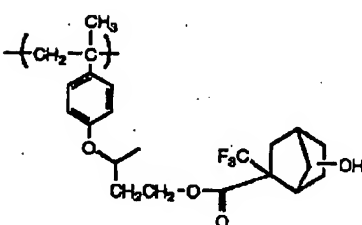
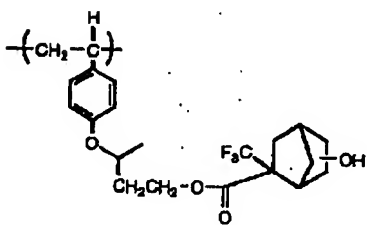
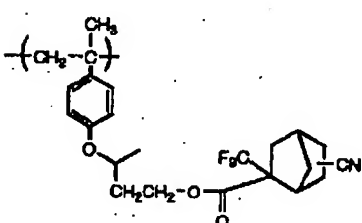
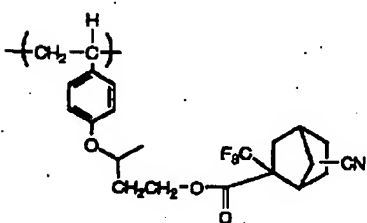
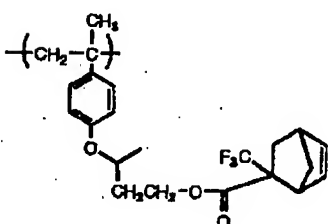
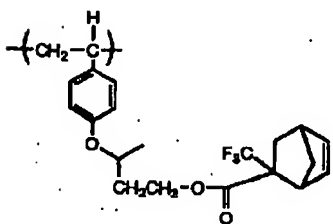
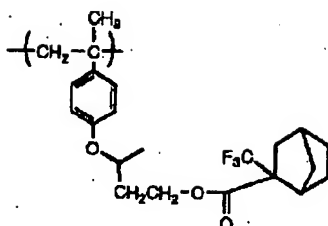
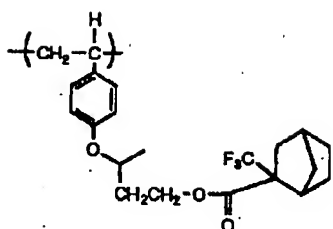
[0048]

[Formula 15]



[0049]

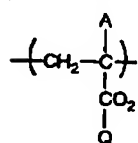
[Formula 16]



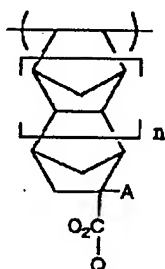
[0050] As for the resin (a) of this invention, it is also desirable to contain the repeat unit chosen from following repeat unit (Z1) - (Z3) in order to adjust dissolution contrast.

[0051]

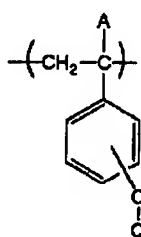
[Formula 17]



(Z1)



(Z2)



(Z3)

[0052] (A expresses among a formula the radical chosen from a hydrogen atom, a methyl group, a fluorine atom, a bromine atom, a trifluoromethyl radical, and a cyano group.) Q expresses a hydrogen atom, an alkyl group, an aralkyl radical, or an aryl group. In addition, although Q may be acidolysis nature, both a fluorine atom and cyclic structure are not included in Q in that case at coincidence. n expresses 0 or 1.

[0053] Here, as an alkyl group as Q, the straight chain of carbon numbers 1-25, branching, and an annular alkyl group are mentioned preferably. For example, the straight chains and branching alkyl groups of carbon numbers 1-10, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, i-propyl group, butyl, i-butyl, t-butyl, an amyl group, i-amyl group, t-amyl group, a hexyl group, an octyl radical, and a 2-ethylhexyl radical, and the alkyl group which has the alicycle structure shown by X are desirable. As an aralkyl radical, it is the aralkyl radical of carbon numbers 6-11 preferably, for example, benzyl, a phenethyl radical, a phenylpropyl radical, etc. are mentioned, and especially benzyl and a phenethyl radical are desirable. as an aryl group, the aryl group of carbon numbers 6-14 comes out preferably, and it is, for example, a phenyl group, a tolyl group, a dimethylphenyl radical, 2 and 4, 6-trimethyl phenyl radical, a naphthyl group, an anthryl radical, etc. can be mentioned. In addition, Q may have the substituent.

[0054] (A) The resin of a component may carry out the polymerization of other polymerization nature monomers in addition to the above-mentioned repeat unit.

[0055] What is shown below is contained as a copolymerization monomer which can be used together. For example, it is the compound which has one addition polymerization nature unsaturated bond chosen from acrylic ester other than the above, acrylamides, methacrylic ester, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, vinyl ester, styrene, and crotonic-acid ester.

[0056] Specifically For example, acrylic ester, for example, alkyl (carbon atomic number of alkyl group has desirable thing of 1-10) acrylate for example, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, and acrylic-acid propyl -- Acrylic-acid t-butyl, acrylic-acid amyl, acrylic-acid cyclohexyl, Acrylic-acid ethylhexyl, acrylic-acid octyl, acrylic-acid-t-octyl, Chlorethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate 2, 2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-hydroxy pentyl acrylate, trimethylol propane monoacrylate, Aryl acrylate (for example, phenyl acrylate etc.), such as pentaerythritol monoacrylate, glycidyl acrylate, benzyl acrylate, furfuryl acrylate, and tetrahydrofurfuryl acrylate;

[0057] Methacrylic ester, for example, alkyl (carbon atomic number of alkyl group has desirable thing of 1-10) methacrylate for example, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and propyl methacrylate -- Isopropyl methacrylate, t-butyl methacrylate, amyl methacrylate, Hexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, benzyl methacrylate, KURORU benzyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, 5-hydroxy pentyl methacrylate, 2 and 2-dimethyl-3-hydroxypropyl methacrylate, trimethylol propane mono-methacrylate, Pentaerythritol mono-methacrylate, glycidyl methacrylate, Aryl methacrylate (for example, phenyl methacrylate, cresyl methacrylate, naphthyl methacrylate, etc.), such as furfuryl methacrylate and tetrahydrofurfuryl methacrylate;

[0058] Acrylamides, for example, acrylamide, N-alkyl acrylamide (as an alkyl group), there are

the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, t-butyl, a heptyl radical, an octyl radical, a cyclohexyl radical, benzyl, a hydroxyethyl radical, benzyl, etc. N-aryl acrylamide (as an aryl group, there are a phenyl group, a tolyl group, a nitrophenyl group, a naphthyl group, a cyanophenyl radical, a hydroxyphenyl radical, a carboxyphenyl radical, etc., for example.) N and N-dialkyl acrylamide (as an alkyl group) there are the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, butyl, an isobutyl radical, an ethylhexyl radical, a cyclohexyl radical, etc. N and N-diaryl acrylamide (as an aryl group, there is a phenyl group etc., for example.) N-methyl-N-phenyl acrylamide, N-hydroxyethyl-N-methylacrylamide, N-2-acetamidoethyl-N-acetyl acrylamide, etc.;

[0059] Methacrylamide, for example, methacrylamide, N-alkyl methacrylamide (as an alkyl group) there are the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, t-butyl, an ethylhexyl radical, a hydroxyethyl radical, a cyclohexyl radical, etc. N-aryl methacrylamide (there is a phenyl group etc. as an aryl group.) N and N-dialkyl methacrylamide (there are an ethyl group, a propyl group, butyl, etc. as an alkyl group.) N and N-diaryl methacrylamide (there is a phenyl group etc. as an aryl group.) N-hydroxyethyl-N-methyl methacrylamide, N-methyl-N-phenyl methacrylamide, N-ethyl-N-phenyl methacrylamide etc.; An allyl compound For example, allyl ester, allyloxy ethanol (for example, an acetic-acid allyl compound, allyl caproate, a caprylic-acid allyl compound, a lauric-acid allyl compound, a palmitic-acid allyl compound, a stearic acid allyl compound, allyl benzoate, an acetoacetic-acid allyl compound, a lactic-acid allyl compound, etc.), etc.;

[0060] vinyl ether (for example, hexyl vinyl ether --), for example, alkyl vinyl ether Octyl vinyl ether, DESHIRU vinyl ether, ethylhexyl vinyl ether, Methoxy ethyl vinyl ether, ethoxyethyl vinyl ether, KURORU ethyl vinyl ether, The 1-methyl -2, 2-dimethyl propyl vinyl ether, 2-ethyl butyl vinyl ether, Hydroxyethyl vinyl ether, diethylene-glycol vinyl ether, Dimethylaminoethyl vinyl ether, diethylamino ethyl vinyl ether, Butylamino ethyl vinyl ether, benzyl vinyl ether, tetrahydrofurfuryl vinyl ether, etc., Vinyl aryl ether (for example, vinyl phenyl ether, the vinyl tolyl ether, vinyl KURORU phenyl ether, vinyl -2, 4-dichloro phenyl ether, the vinyl naphthyl ether, the vinyl anthranil ether, etc.);

[0061] Vinyl ester, for example, vinyl butyrate, vinyl iso butyrate, Vinyl trimethyl acetate, vinyl diethyl acetate, vinyl BARETO, Vinyl caproate, vinyl KURORU acetate, vinyl dichloro acetate, Vinyl methoxy acetate, vinyl butoxy acetate, vinyl phenyl acetate, Vinyl acetoacetate, vinyl lactate, vinyl-beta-phenyl butyrate, vinyl cyclohexyl carboxylate, benzoic-acid vinyl, salicylic acid vinyl, Krol benzoic-acid vinyl, tetra-KURORU benzoic-acid vinyl, naphthoic-acid vinyl, etc.;

[0062] styrene, for example, styrene, and alkyl styrene (for example, methyl styrene --) Dimethyl styrene, trimethyl styrene, ethyl styrene, diethyl styrene, Isopropyl styrene, butyl styrene, hexyl styrene, cyclohexyl styrene, DESHIRU styrene, benzyl styrene, KURORU methyl styrene, trifluormethyl styrene, Alkoxy styrene, such as ethoxymethyl styrene and acetoxymethyl styrene for example, methoxy styrene and 4-methoxy-3-methyl styrene -- halogen styrene (for example, KURORU styrene --), such as dimethoxy styrene Dichloro styrene, TORIKURORU styrene, tetra-KURORU styrene, pen TAKURORU styrene, bromine

styrene and a jib -- carboxy styrene, such as ROM styrene, iodine styrene, Fluor styrene, Tori Fluor styrene, 2-bromine-4-trifluormethyl styrene, and 4-Fluor-3-trifluormethyl styrene, and vinyl naphthalene;

[0063] Crotonic-acid ester (for example, dimethyl itaconate, itaconic-acid diethyl, dibutyl itaconate, etc.), for example, crotonic-acid alkyl (for example, crotonic-acid butyl, crotonic-acid hexyl, glycerol mono-crotonate, etc.); itaconic-acid dialkyls.; there are the dialkyl ester of a maleic acid or boletic acid, maleic anhydrides (for example, dimethyl MARETERO, dibutylfumarate, etc.), maleimide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, MAREIRO nitril, etc. In addition, generally what is necessary is just a copolymerizable addition polymerization nature unsaturated compound.

[0064] Especially, they are the acrylonitrile from a viewpoint with a transparency of 157nm, a methacrylonitrile, and alpha-trifluoro acrylic-acid alkyl ester (in addition, as an alkyl group, it is the straight chain, branching, or the annular alkyl group of carbon numbers 1-10 preferably, and the alkyl group which a part or all of a hydrogen atom of an alkyl group is permuted by the fluorine atom, or contains a cyclic-hydrocarbon radical is mentioned still more preferably.). An operation of an acid may decompose these alkyl groups. Moreover, the alkyl group may have the substituent and can mention a hydroxy group, a carboxy group, a halogen atom, an alkoxy group, a cyano group, etc. as a substituent. It is desirable.

[0065] (A) the content of the repeat unit which contains the structure expressed with a general formula (X1) in the resin of a component -- general -- 10-80-mol % -- desirable -- 20-70-mol % -- it is 30-60-mol % still more preferably. (A) the content of the repeat unit which contains the structure expressed with a general formula (X2) in the resin of a component -- general -- 5-50-mol % -- desirable -- 5-40-mol % -- it is 10-30-mol % still more preferably. (A) the repeat unit containing the structure which may include both repeat units which contain the structure expressed with a general formula (X1) and a general formula (X2) in the resin of a component, and is expressed with a general formula (X1) and a general formula (X2) in that case -- the sum total -- it is -- 10-70-mol % -- desirable -- 15-60-mol % -- it is 20-50-mol % still more preferably. (A) the time of containing repeat unit (Z1) - (Z3) in the resin of a component -- as a repeat unit (Z1) - (Z3) a total amount -- general -- 5-80-mol % -- desirable -- 10-70-mol % -- it is 20-50-mol % still more preferably.

[0066] The repeat structural unit expressed with the above-mentioned example may be respectively used by one sort, and plurality may be mixed and used for it. The above-mentioned resin is compoundable by the usual radical polymerization method. The desirable molecular weight of the resin (A) of this invention which has the above-mentioned repeat structural unit is 1,000-200,000 in a weighted mean, and is used in 3,000-20,000 still more preferably. molecular weight distribution (weight average molecular weight/number average molecular weight) -- usually -- 1-10 -- it is -- desirable -- 1-3 -- the thing of the range of 1-2 is used still more preferably. The smaller thing of a molecular weight distribution has resolution, a resist configuration; and the more smooth side attachment wall of a resist pattern, and is excellent in roughness nature.

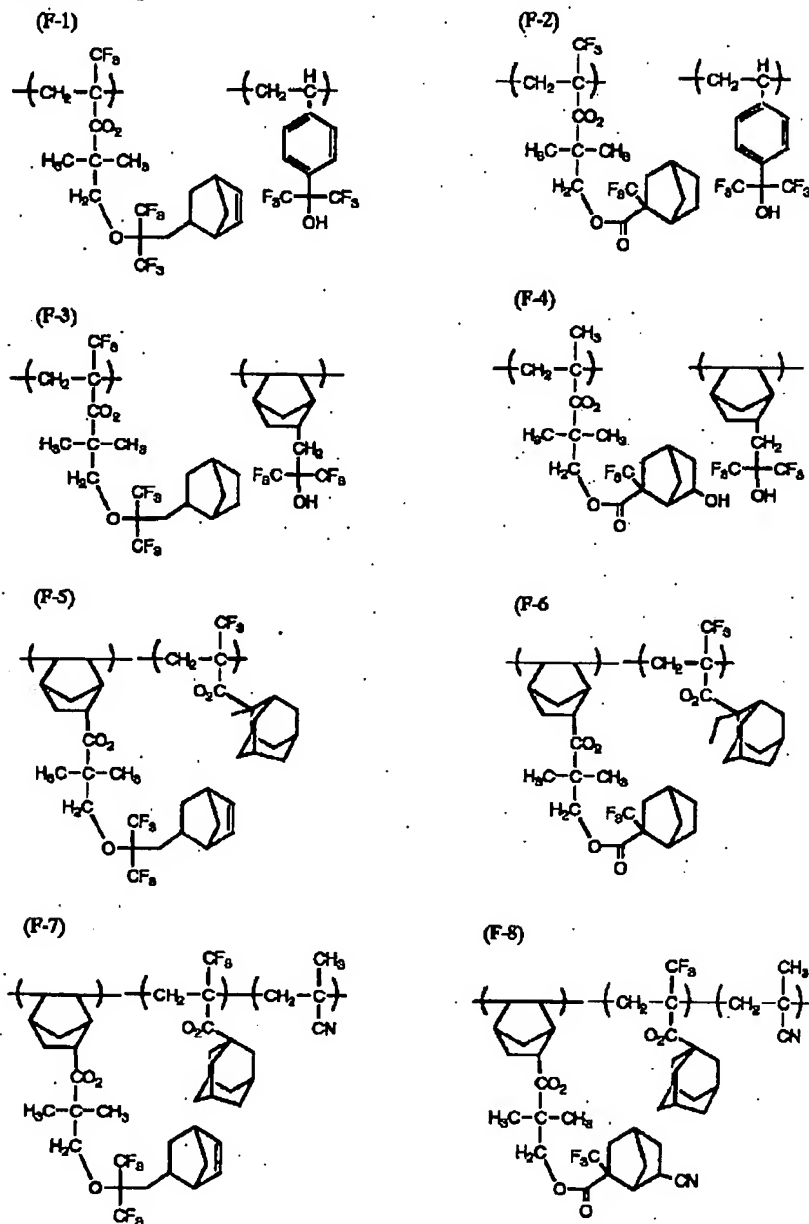
[0067] Generally the addition of the resin (A) of this invention is preferably used in 90 - 98% of the weight of the range still more preferably 80 to 99% of the weight 50 to 99.5% of the weight

on the basis of the total solids of a constituent.

[0068] Although the example of resin is given to below, it does not limit to these.

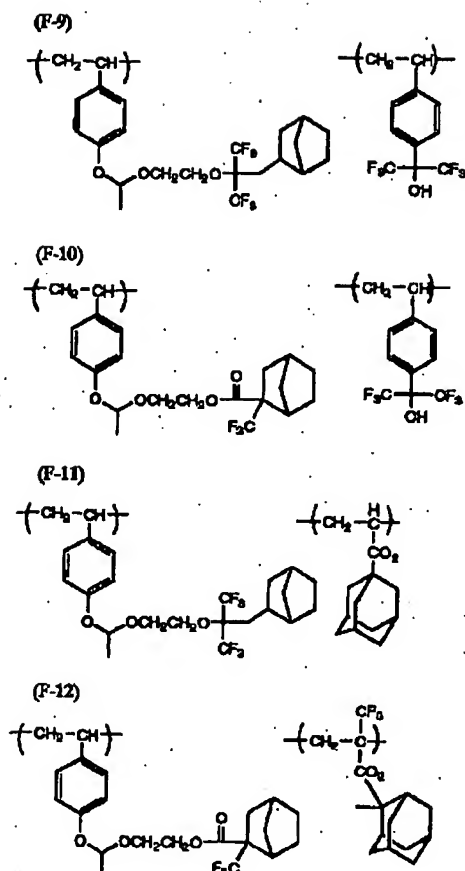
[0069]

[Formula 18]



[0070]

[Formula 19]



[0071] [2] The compound which generates an acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation (B component)

The positive-resist constituent of this invention contains especially an activity beam of light or a radiation, and the compound that generates an acid by the exposure of F2 excimer-laser light. It can choose from the compounds currently used as a compound (photo-oxide generating agent) which decomposes by the exposure of an activity beam of light or a radiation, and generally generates an acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation as a compound which generates an acid. That is, it can be used, choosing from the compounds which generate an acid by a well-known light (400-200nm ultraviolet rays, far ultraviolet rays, especially preferably g line, h line, i line, KrF excimer laser light) currently used for the photoinitiator of optical cationic polymerization, the photoinitiator of an optical radical polymerization, the optical decolorizing agent of coloring matter, optical alterant, or a micro resist, ArF excimer laser light, F2 excimer-laser light, the electron ray, the X-ray, the molecular beam, or the ion beam, and those mixture suitably.

[0072] as such a compound -- for example -- S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, and 387 (1974) -- Diazonium salt given in T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980), etc., U.S. Pat. No. 4,069,055, said 4,069,056 numbers, ** Re No. 27,992, Ammonium salt given in JP,3-140140,A etc., D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984), C.S.Wen et al, Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988), Phosphonium salt given in U.S. Pat. No. 4,069,055, said 4,069,056 numbers, etc., J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977), Chem.& Eng.News, Nov.28, p31 (1988), The Europe patent No. 104,143, said 339,049

numbers, 410,201, Iodonium salt given in JP,2-150848,A, JP,2-296514,A, etc., J.V.Crivello et al, Polymer J.17, 73 (1985), J.V.Crivello et al., J.Org.Chem., 43, 3055 (1978), W.R.Watt et al, J.Polymer Sci., PolymerChem.Ed., 22, 1789 (1984), J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985), J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981), J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, 2877 (1979), The Europe patent No. 370,693, said 161,811 numbers, said 410,201 numbers, said -- No. 339,049 -- said -- No. 233,567 -- said -- No. 297,443 -- said -- No. 297,442 U.S. Pat. No. 4,933,377, said 3,902,114 numbers, said 4,760,013 numbers, Said 4,734,444 numbers, said 2,833,827 numbers, the Germany patent No. 2,904,626, Sulfonium salt given in said 3,604,580 numbers, said 3,604,581 numbers, etc., J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), A seleno NIUMU salt given in 1307 (1977), J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, 1047 (1979), etc., Onium salt, such as arsonium salt given in C.S.Wen et al, Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988), etc., U.S. Pat. No. 3,905,815, JP,46-4605,B, JP,48-36281,A, JP,55-32070,A, JP,60-239736,A, JP,61-169835,A, JP,61-169837,A, JP,62-58241,A, JP,62-212401,A, An organic halogenated compound given in JP,63-70243,A, JP,63-298339,A, etc., K.Meier et al, J.Rad.Curing, 13 (4), 26 (1986), T.P.Gill et al, Inorg.Chem., 19, 3007 (1980), D.Astruc, Acc.Chem.Res., 19 (12), An organic metal / organic halogenide given in 377 (1896), JP,2-161445,A, etc., S.Hayase et al, J.Polymer Sci., 25,753 (1987), E. Reichmanis et al, J.PolymerSci., Polymer Chem.Ed., 23, 1 (1985), Q.Q.Zhu et al, J.Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987), B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973), D.H.R.Barton et al, J.Chem Soc., 3571 (1965), P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Perkin I, 1695 (1975), M.Rudinstein et al and Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975), J.W.Walker et al, J.Am.Chem.Soc., 110, 7170 (1988), S.C.Busman et al, J.Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985), H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988), P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 532 (1972), S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985), E.Reichmanis et al, J.Electrochem.Soc., Solid State Sci.Technol., 130 (6), F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988), the Europe patent 0290th, and No. 750 -- said -- No. 046 or 083 -- said -- No. 156 or 535 -- said -- 271 No. 851, said 0,388,343 numbers, U.S. Pat. No. 3,901,710, The photo-oxide generating agent which has O-nitrobenzyl mold protective group of a publication in said 4,181,531 numbers, JP,60-198538,A, JP,53-133022,A, etc., M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35 (8), G.Berner et al, J.Rad.Curing, 13 (4), W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983), Akzo, H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37 (3), the Europe patent 0199th and No. 672 -- said -- No. 84515 -- said -- No. 044 or 115 said -- No. 618,564 -- said -- No. 0101 or 122 and U.S. Pat. No. 4,371,605 -- said -- 4,431,774 a number, JP,64-18143,A, and JP,2-245756,A -- The disulfon compound of a publication etc. can be mentioned to a compound which photodissociates and generates a sulfonic acid, JP,61-166544,A, etc. which are represented by imino sulfonate given in JP,3-140109,A etc.

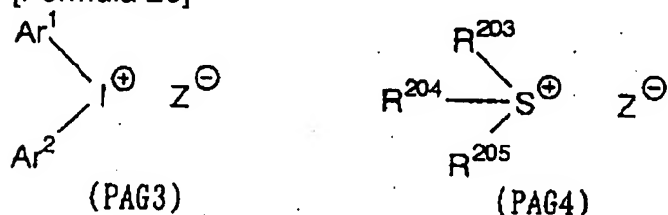
[0073] In this invention, the compound (B1) which generates an organic sulfonic acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation is desirable as a compound which generates an acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation. As a compound (B1) which generates an organic sulfonic acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation, the compound (B1a) which generates a fluorine content sulfonic acid by the

exposure of an activity beam of light or a radiation, and the compound (B1b) which generates fluorine a non-containing sulfonic acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation can be mentioned.

[0074] [B1a] As a compound which generates a fluorine content sulfonic acid by the exposure of the compound activity beam of light or radiation which generates a fluorine content sulfonic acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation, the iodonium salt expressed with the following general formula (PAG3) or the sulfonium salt expressed with a general formula (PAG4) can be mentioned, for example.

[0075]

[Formula 20]



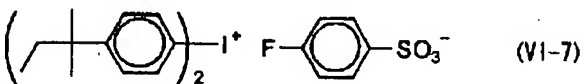
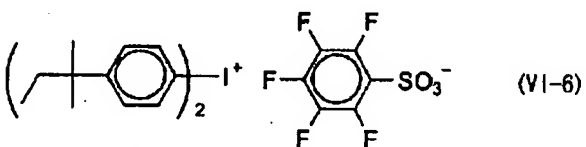
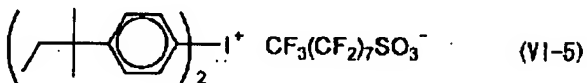
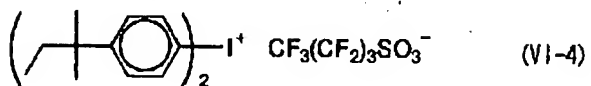
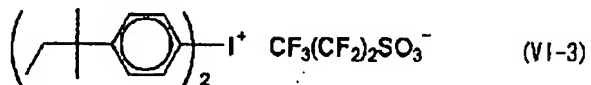
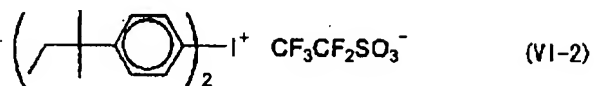
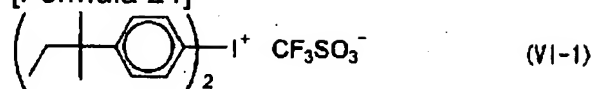
[0076] Ar1 and Ar2 show respectively the aryl group which is not permuted [a permutation or] independently among a formula. R203, R204, and R205 show respectively the alkyl group which is not permuted [a permutation or] and an aryl group independently. Z- shows the sulfonic-acid anion which has at least one fluorine atom. Moreover, two, and Ar1 and Ar2 of R203, R204, and R205 may be combined through each single bond or substituent. As an aryl group as Ar1, Ar2, R203, R204, and R205, it is the alkyl group of carbon numbers 1-8 preferably [it is desirable and] as the aryl group of carbon numbers 6-14, and an alkyl group. As a desirable substituent, to an aryl group, it is the alkoxy group of carbon numbers 1-8, the alkyl group of carbon numbers 1-8, the alkoxy carbonyl group of carbon numbers 2-9, the alkyl carbonylamino radical of carbon numbers 2-9, a nitro group, a carboxyl group, a hydroxy group, a halogen atom, and a phenylthio radical, and the alkoxy group of carbon numbers 1-8, the aryl group of carbon numbers 5-14, the aryl carbonyl group of carbon numbers 6-15, a carboxyl group, and a halogen atom can be mentioned to an alkyl group.

[0077] As a sulfonic-acid anion of Z-, the aliphatic hydrocarbon of the carbon numbers 1-20 which have at least one fluorine atom, and the aromatic hydrocarbon of carbon numbers 5-20 can be mentioned preferably. These may have the substituent and can mention as a substituent the alkoxy group in which carbon numbers 1-10 may be carrying out the fluorine permutation, the alkoxy carbonyl group in which carbon numbers 2-11 may be carrying out the fluorine permutation, a phenylamino radical, a phenylcarbonyl radical, a halogen atom, and a hydroxyl group, for example. To aromatic hydrocarbon, the alkyl group of carbon numbers 1-15 can be mentioned further. In addition, especially about an aliphatic series sulfonic-acid anion, the anion which has a fluorine atom on alpha carbon atom of a sulfonic acid has high acid strength, and is in the inclination to perform salt exchange easily to the anion which does not have a fluorine atom. Moreover, a perfluoro aliphatic series sulfonic acid has still higher acid strength.

[0078] Although an example is given to below, it is not limited to these.

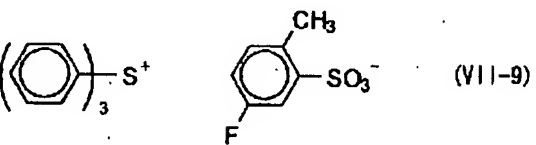
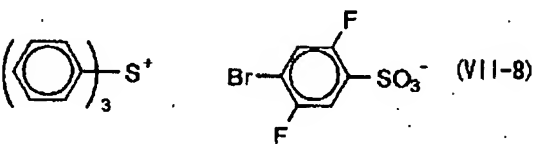
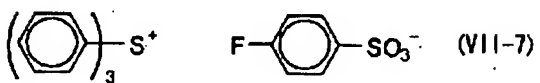
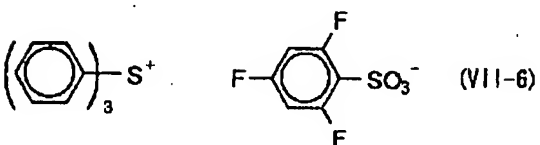
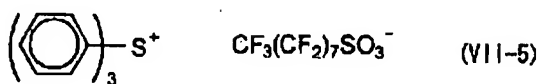
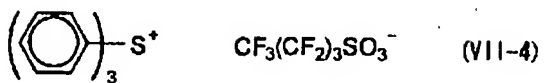
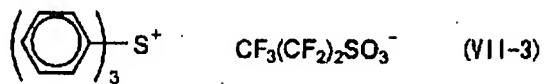
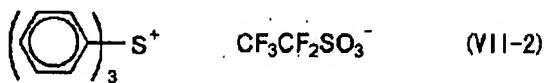
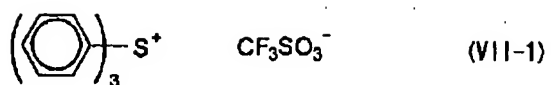
[0079]

[Formula 21]



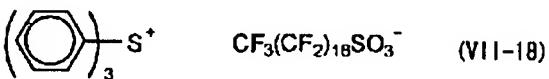
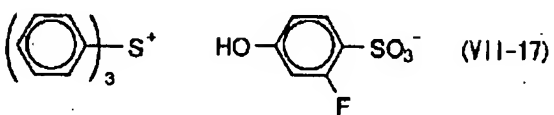
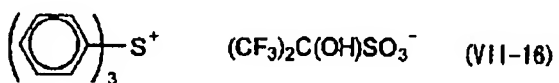
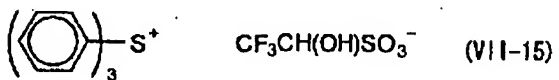
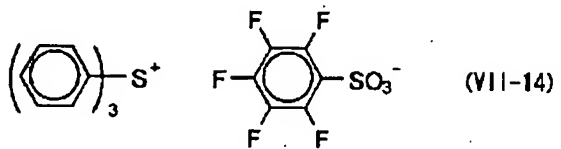
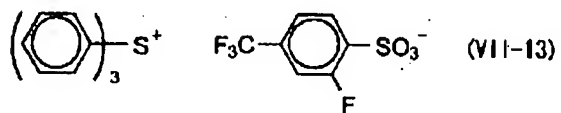
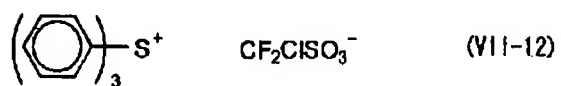
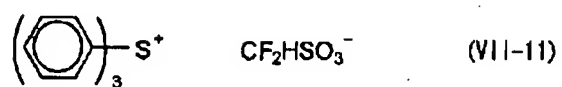
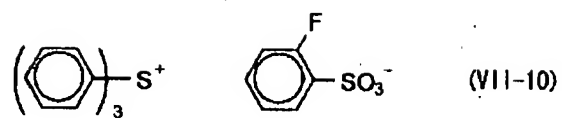
[0080]

[Formula 22]



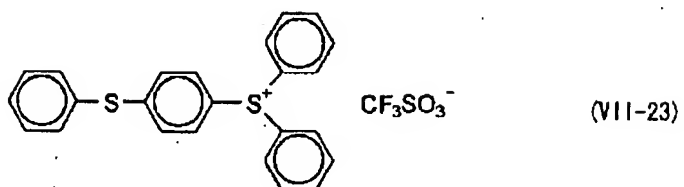
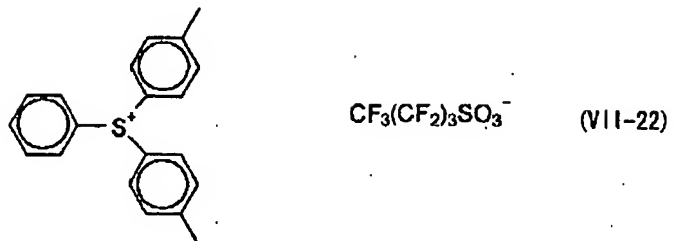
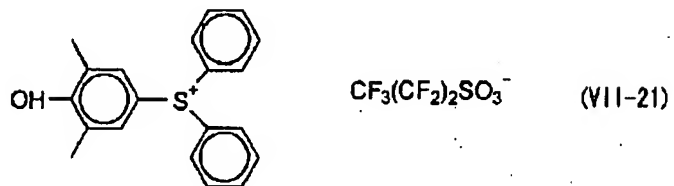
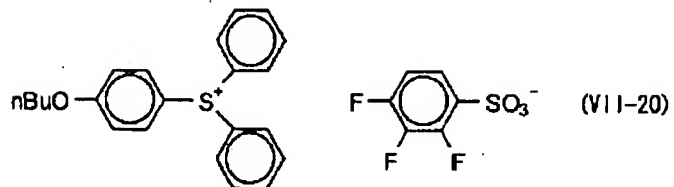
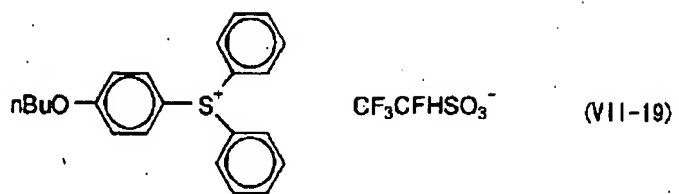
[0081]

[Formula 23]



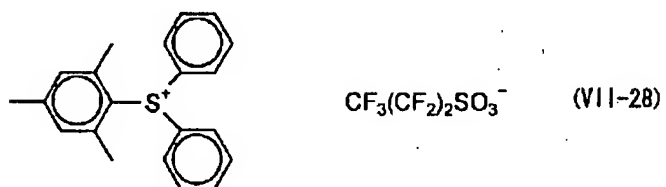
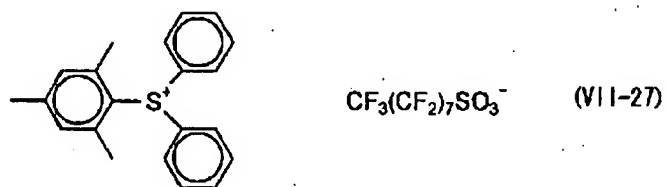
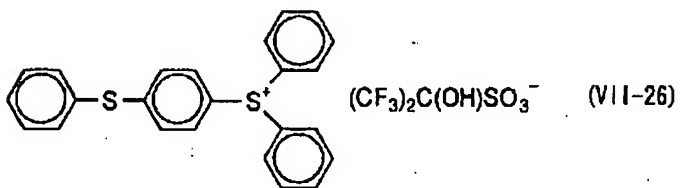
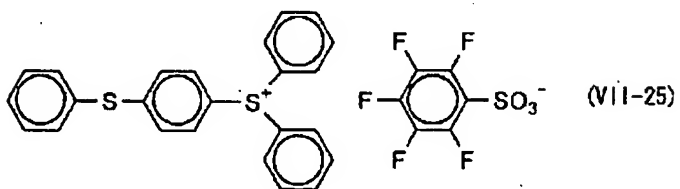
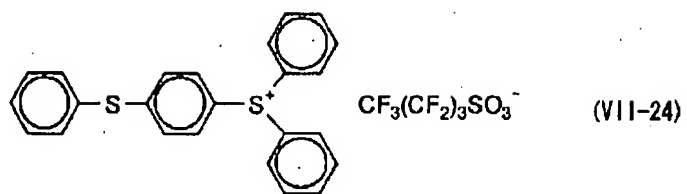
[0082]

[Formula 24]

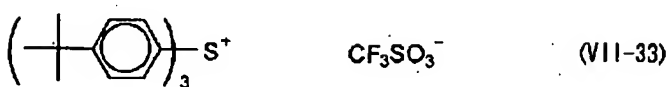
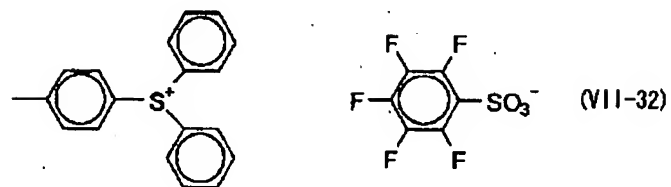
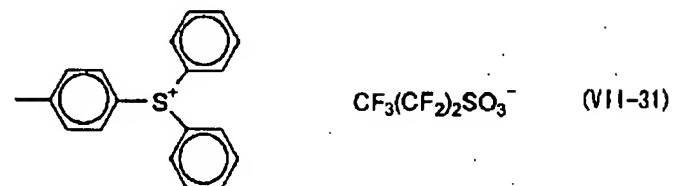
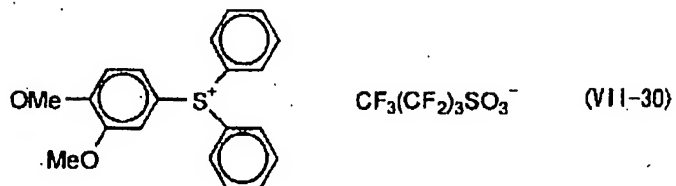
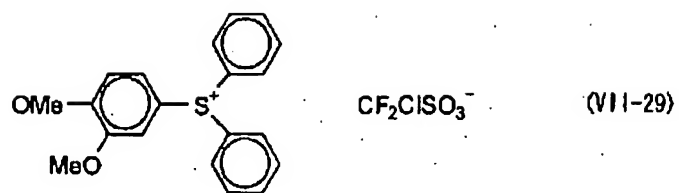


[0083]

[Formula 25]

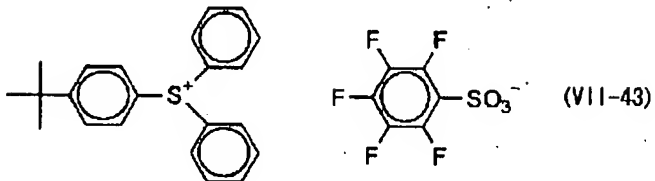
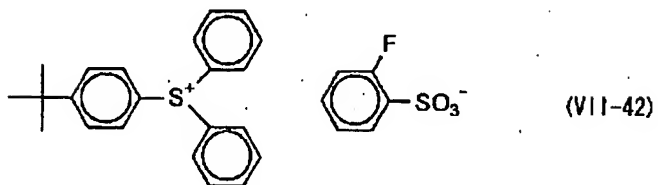
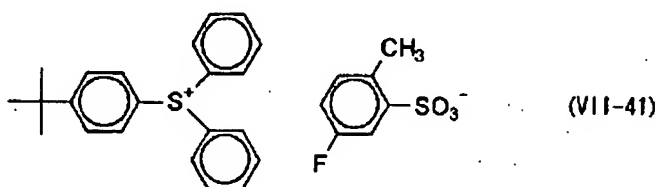
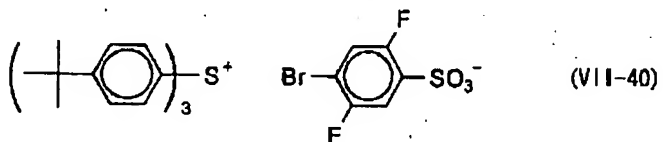
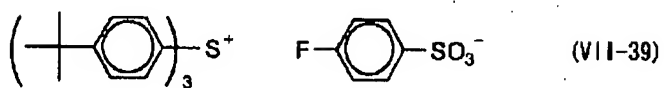
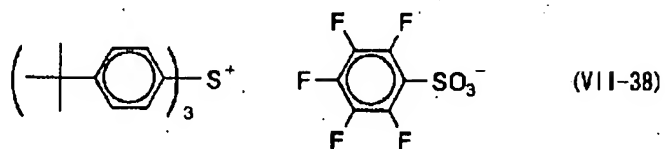
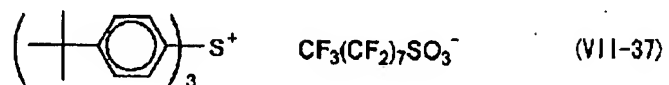
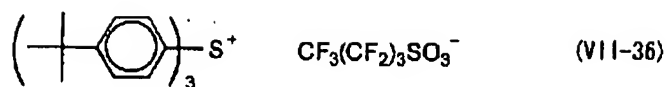


[0084]
[Formula 26]



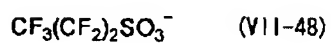
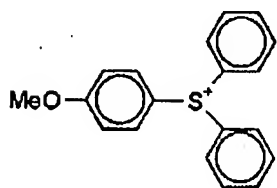
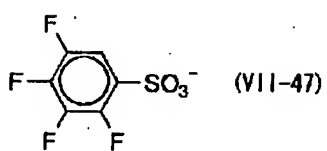
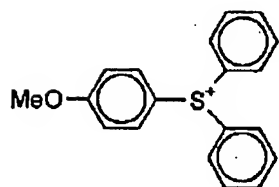
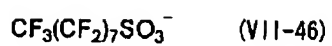
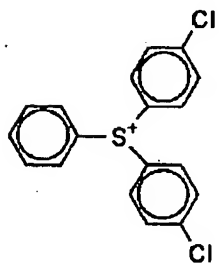
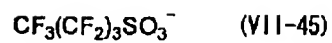
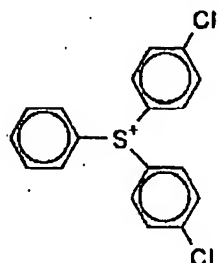
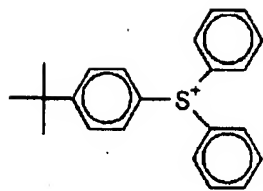
[0085]

[Formula 27]



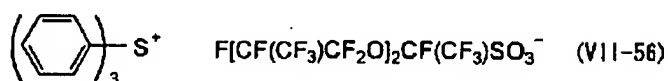
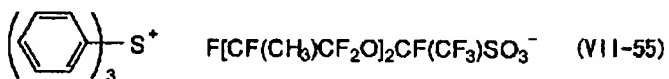
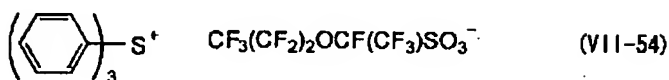
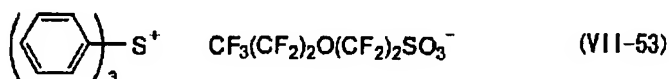
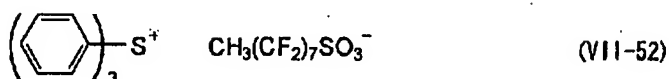
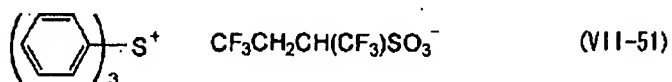
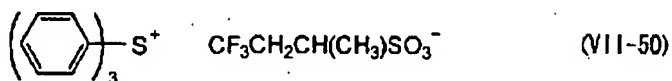
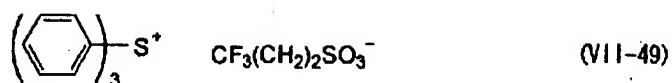
[0086]

[Formula 28]



[0087]

[Formula 29]

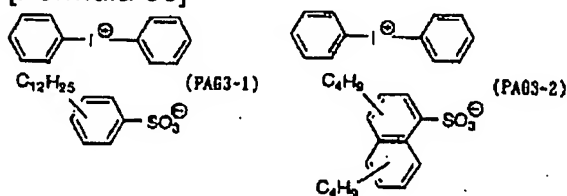


[0088] [B1b] As a compound which generates fluorine a non-containing sulfonic acid by the exposure of the compound activity beam of light or radiation which generates fluorine a non-containing sulfonic acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation, the iodonium salt and sulfonium salt which are a previous general formula (PAG3) and (PAG4) the sulfonic-acid anion in which it sets and Z- does not have a fluorine atom can be mentioned, for example.

[0089] Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

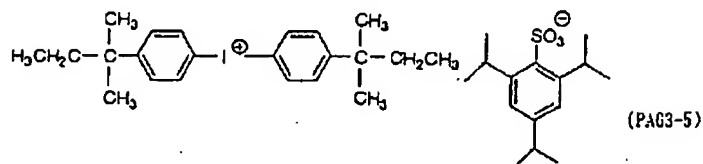
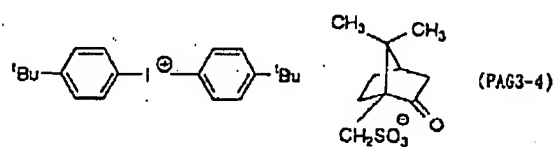
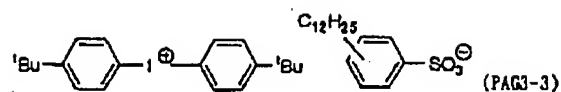
[0090]

[Formula 30]



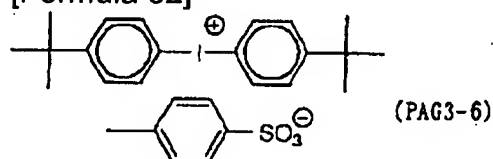
[0091]

[Formula 31]



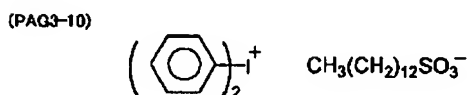
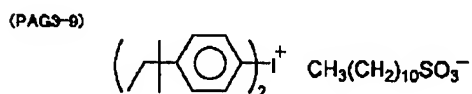
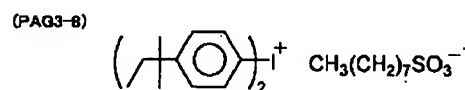
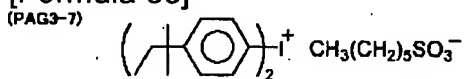
[0092]

[Formula 32]



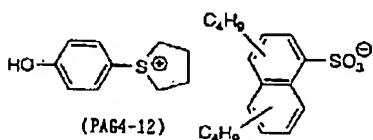
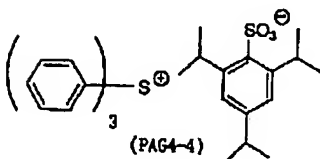
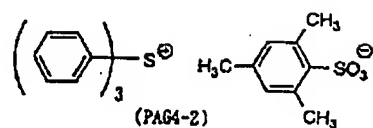
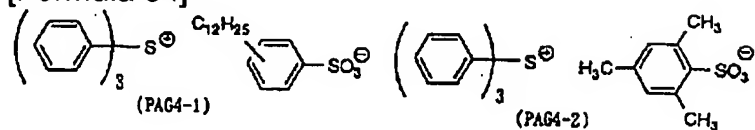
[0093]

[Formula 33]



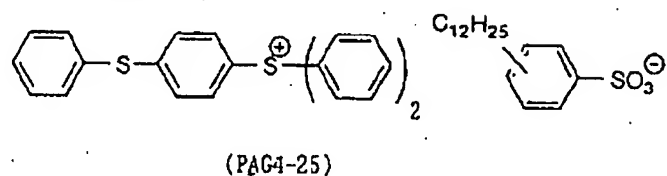
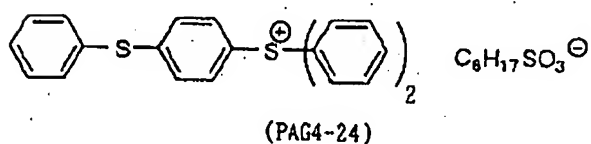
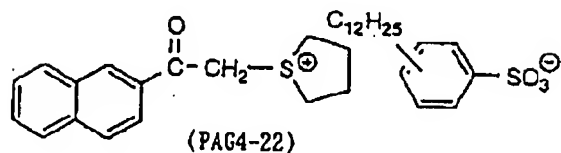
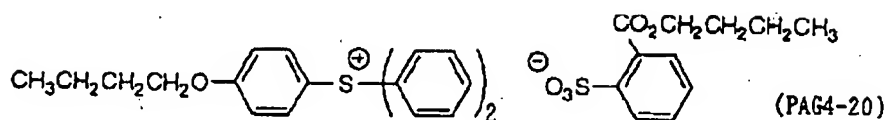
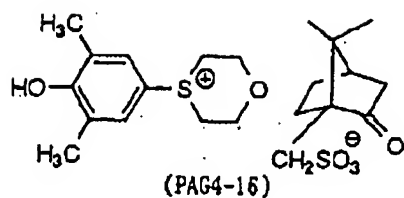
[0094]

[Formula 34]



[0095]

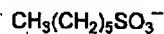
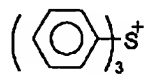
[Formula 35]



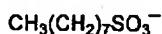
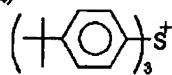
[0096]

[Formula 36]

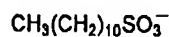
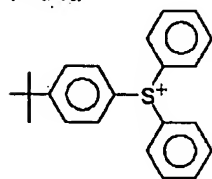
(PAG4-33)



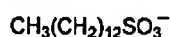
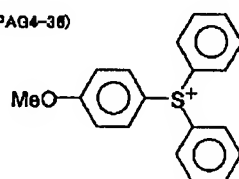
(PAG4-34)



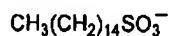
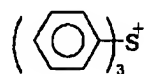
(PAG-35)



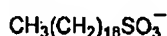
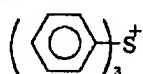
(PAG4-36)



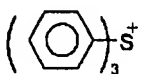
(PAG4-37)



(PAG4-38)



(PAG4-39)

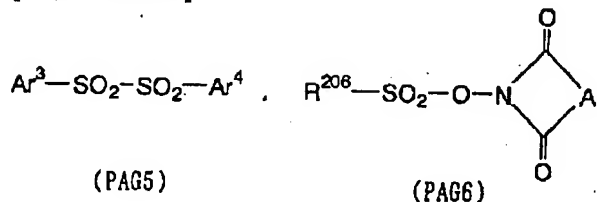


[0097] Moreover, the imino sulfonate derivative expressed with the disulfon derivative or

general formula (PAG6) expressed with the following general formula (PAG5) can be mentioned.

[0098]

[Formula 37]

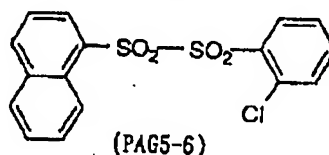
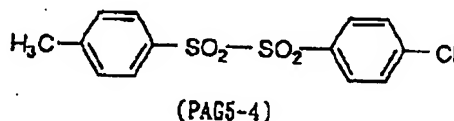
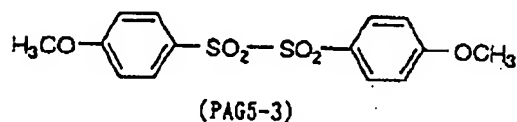
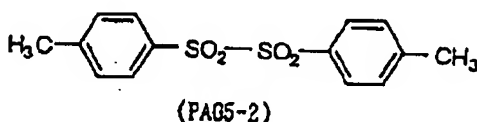
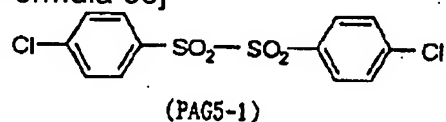


[0099] Ar3 and Ar4 show respectively the aryl group which is not permuted [a permutation or] independently among a formula. R206 shows the alkyl group which is not permuted [a permutation or] and an aryl group. A shows the alkylene group which is not permuted [a permutation or], an alkenylene group, and an arylene radical.

[0100] Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

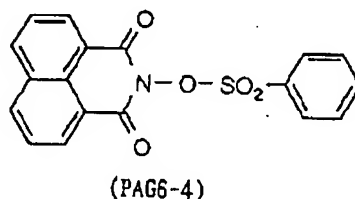
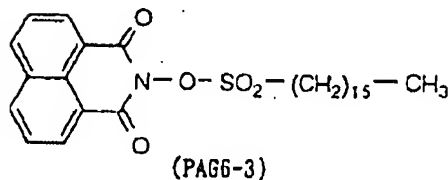
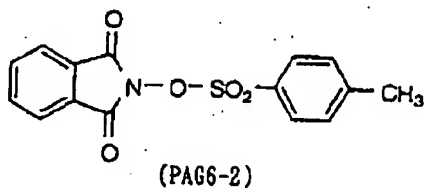
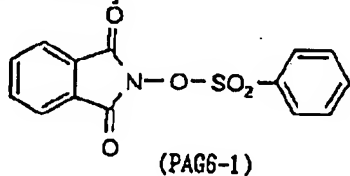
[0101]

[Formula 38]



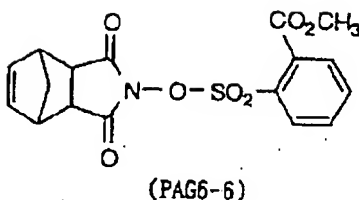
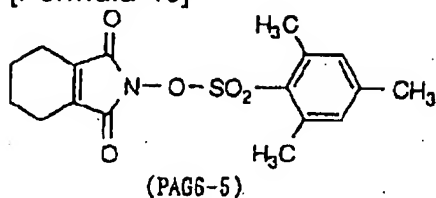
[0102]

[Formula 39]



[0103]

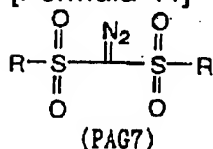
[Formula 40]



[0104] Moreover, the diazo disulfon derivative expressed with the following general formula (PAG7) can be mentioned.

[0105]

[Formula 41]

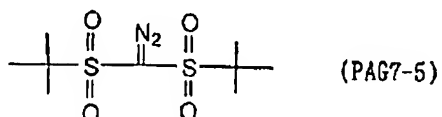
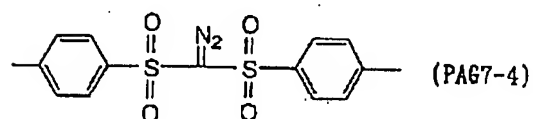
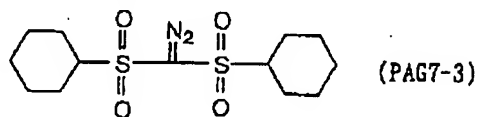
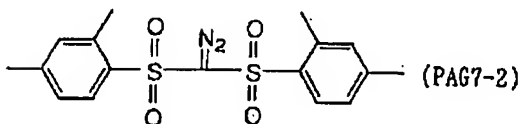
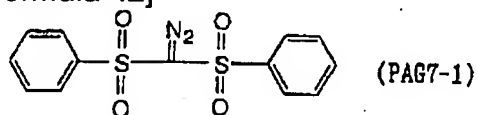


[0106] R expresses among a formula a straight chain, branching, an annular alkyl group, or the aryl group that may be permuted.

[0107] Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0108]

[Formula 42]



[0109] The compound of the above [B1a] and [B1b] can make an aromatic compound able to react using a periodate, and can compound the obtained iodonium salt by carrying out salt exchange to a corresponding sulfonic acid. Moreover, the phenyl sulfoxide which is not

permuted [aryl Grignard reagents such as aryl magnesium bromide, a permutation, or] is made to react, and the obtained triarylsulfonium halide can be compounded by the approach of carrying out salt exchange with a corresponding sulfonic acid. Moreover, condensation, the approach of carrying out salt exchange, a diaryl iodonium salt, and a diaryl sulfide are [the phenyl sulfoxide which is not permuted / a permutation or / and a corresponding aromatic compound] compoundable by condensation, the approach of carrying out salt exchange, etc. using catalysts, such as copper acetate, using acid catalysts, such as methansulfonic acid / diphosphorus pentaoxide, or an aluminum chloride. Once leading salt exchange to a halide salt, it can carry out salt exchange also of also using the approach of using silver reagents, such as a silver oxide, and changing into a sulfonate, or ion exchange resin. Moreover, the sulfonic acid or sulfonate used for salt exchange can be obtained by hydrolysis of commercial sulfonic-acid halide etc., using a commercial thing.

[0110] In this invention, it is desirable to use the compound (B-2) which has a carboxylic acid as the compound which decomposes according to an operation of an acid and generates a carboxylic acid with the compound (B1) which generates an organic sulfonic acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation, or an anion. As a compound (B-2) which has a carboxylic acid as the compound which decomposes according to an operation of an acid and generates a carboxylic acid, or an anion The compound which has a fluorine content carboxylic acid as the compound which decomposes according to an operation of an acid and generates a fluorine content carboxylic acid, or an anion (B-2a), The compound (B-2b) which has fluorine a non-containing carboxylic acid as the compound which decomposes according to an operation of an acid and generates fluorine a non-containing carboxylic acid, or an anion can be mentioned.

[0111] [B-2a] As an ionicity compound fluorine content carboxylic acid which has a fluorine content carboxylic acid as the compound which decomposes according to an operation of an acid and generates a fluorine content carboxylic acid, and an anion, the aliphatic carboxylic acid by which the fluorine permutation was carried out, and the aromatic carboxylic acid by which the fluorine permutation was carried out can be mentioned.

[0112] As aliphatic carboxylic acid by which the fluorine permutation was carried out, the fluorine permutation object of aliphatic carboxylic acid, such as an acetic acid, a propionic acid, n-butanoic acid, an isobutyric acid, valerianic acid, trimethylacetic acid, a caproic acid, oenanthalic acid, a caprylic acid, pelargonic acid, a capric acid, a lauryl acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearic acid, undecanoic acid, dodecanoic acid, and a tridecane acid, is mentioned. These may have the hydroxyl group, the alkoxy group, and the halogen atom as a substituent. Moreover, what contains connection radicals, such as an oxygen atom, a sulfur atom, a carbonyl group, a carboxyl group, and a sulfonyl group, in the aliphatic series chain is desirable. What is expressed with the following general formula as desirable aliphatic carboxylic acid by which the fluorine permutation was carried out can be mentioned.

L expresses a hydrogen atom or a fluorine atom among an $L-(CH_2)_p(CF_2)_q(CH_2)_r-COOH$ general formula. p and r express the integer of 0-15, and q expresses the integer of 1-15 independently respectively. The hydrogen atom or fluorine atom of an alkyl chain in this general formula may be permuted by the alkyl group (preferably carbon numbers 1-5) which

may be permuted by the fluorine atom, the alkoxy group (preferably carbon numbers 1-5) which may be permuted by the fluorine atom, or the hydroxyl group. It is desirable that the carbon number is the fluorine permutation object of 2-20, and the saturation aliphatic carboxylic acid that is 4-20 more preferably preferably as aliphatic carboxylic acid by which the fluorine permutation was carried out [above-mentioned]. By making this carbon number into four or more pieces, the diffusibility of the carboxylic-acid resolvability to generate falls and the line breadth change by the passage of time from exposure to afterbaking can be controlled more. Especially, the fluorine permutation object of the straight chain of 4-18 carbon numbers or branching saturation aliphatic carboxylic acid is desirable.

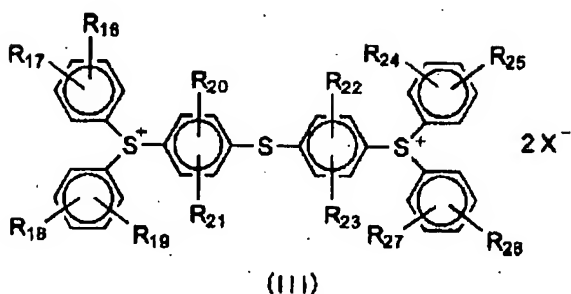
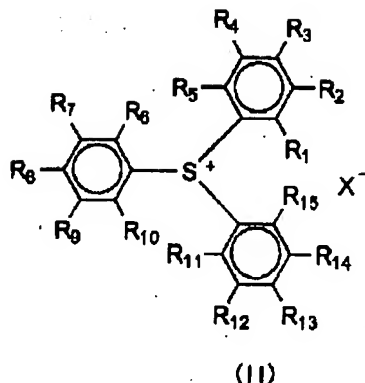
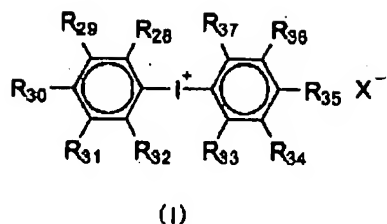
[0113] As an aromatic series group carboxylic acid by which the fluorine permutation was carried out, it is desirable that carbon numbers are 7-20, and the fluorine permutation object of the aromatic carboxylic acid which is 7-15 more preferably and is 7-11 still more preferably. Specifically, the fluorine permutation object of aromatic carboxylic acid, such as a benzoic acid, a permutation benzoic acid, a naphthoic acid, a permutation naphthoic acid, an anthracene carboxylic acid, and a permutation anthracene carboxylic acid (it is here and an alkyl group, an alkoxy group, a hydroxyl group, a halogen atom, an aryl group, an acyl group, an acyloxy radical, a nitro group, an alkylthio group, and an arylthio radical are mentioned as a substituent), is mentioned. Especially, the fluorine permutation object of a benzoic acid and a permutation benzoic acid is desirable.

[0114] The carboxylic acid of the aliphatic series permuted by these fluorines atom or aromatic series is a carboxylic acid (perfluoro saturation aliphatic carboxylic acid or perfluoro aromatic carboxylic acid) of the aliphatic series by which one or more of the hydrogen atom which exists in frames other than a carboxyl group were permuted by the fluorine atom, and all the hydrogen atoms that exist in frames other than a carboxyl group preferably especially were permuted by the fluorine atom, or aromatic series. Thereby, sensibility comes to be further excellent. In addition, especially about an aliphatic-carboxylic-acid anion, the anion which has a fluorine atom on alpha carbon atom of a carboxylic acid has high acid strength, and is in the inclination to perform salt exchange easily to the carboxylic-acid anion which does not have a fluorine atom. Moreover, perfluoro aliphatic carboxylic acid has still higher acid strength.

[0115] The onium salt compounds (sulfonium salt, iodonium salt, etc.) which have the anion of the carboxylic acid of the aliphatic series permuted by the above fluorine atoms or aromatic series as a counter anion as a compound which decomposes according to an operation of an acid and generates a fluorine content carboxylic acid, the imide carboxylate compound which has a carboxylate radical, or a nitrobenzyl ester compound is mentioned. The compound more preferably expressed with the following general formula (I) - (III) is mentioned. Thereby, sensibility, resolving power, and an exposure margin come to be further excellent. This compound generates the carboxylic acid of the saturation aliphatic series permuted by at least one fluorine atom which decomposes according to an operation of an acid and is equivalent to X- of a general formula (I) - (III), or aromatic series.

[0116]

[Formula 43]



[0117] (R1 -R37 express a hydrogen atom, a straight chain, branching or an annular alkyl group, a straight chain, branching or an annular alkoxy group, a hydroxy group, a halogen atom, or 38 -S-R independently respectively among the above-mentioned formula.) R38 expresses a straight chain, branching, an annular alkyl group, or an aryl group here. X- is the anion of the carboxylic acid of the aliphatic series permuted by at least one fluorine atom, or aromatic series.

X- is the anion of perfluoro aliphatic carboxylic acid or perfluoro aromatic carboxylic acid preferably, and is the anion of the fluorine permutation alkyl carboxylic acid of four or more carbon numbers especially preferably.

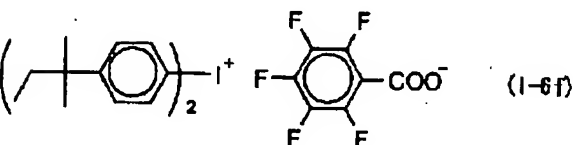
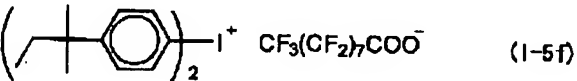
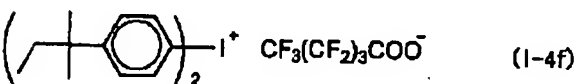
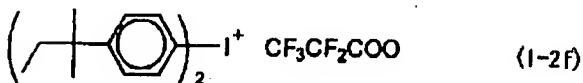
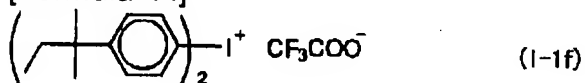
[0118] The thing of 1-4 carbon numbers like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl, sec-butyl, and t-butyl in a general formula (I) - (III) which may have a substituent as the straight chain of R1-R38 and a branching alkyl group is mentioned. As an annular alkyl group, the thing of 3-8 carbon numbers like a cyclopropyl group, a cyclopentyl group, and a cyclohexyl radical which may have a substituent is mentioned. As an alkoxy group of R1-R37, the thing of 1-4 carbon numbers like a methoxy group, an ethoxy radical, a hydroxy ethoxy radical, a propoxy group, an n-butoxy radical, an isobutoxy radical, a sec-butoxy radical, and a t-butoxy radical is mentioned. As a halogen atom of R1-R37, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. As an aryl group of R38, the thing of 6-14 carbon numbers, such as a phenyl group, a tolyl group, a methoxyphenyl radical, and a naphthyl group, is mentioned. An aryl group may have a substituent. The alkoxy group of 1-4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, iodine atom), the aryl group of 6-10 carbon numbers, the alkenyl radical of 2-6 carbon numbers, a cyano group, a hydroxy group, a carboxy group, an alkoxy carbonyl group, a nitro group, etc. are mentioned preferably as these substituents.

[0119] The iodonium compound or sulfonium compound expressed with the general formula (I) used by this invention - (III) has the anion of the carboxylic acid of the saturation aliphatic series permuted by at least one fluorine atom, or aromatic series as the X for anion-. These anions are anions (-COO-) from which the hydrogen atom of this carboxylic acid (-COOH) seceded.

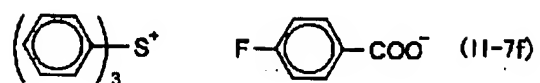
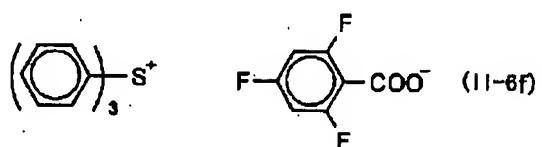
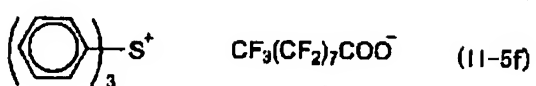
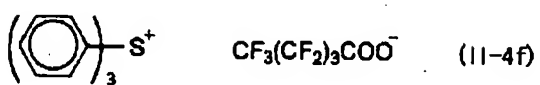
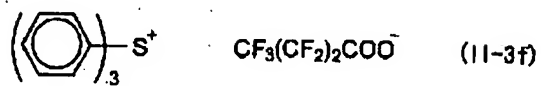
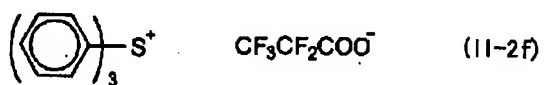
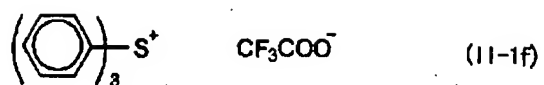
[0120] Although an example is shown below, this invention is not limited to these.

Example [of a compound] (I-1f) -expressed with a general formula (I) (I-36f) : [0121]

[Formula 44]

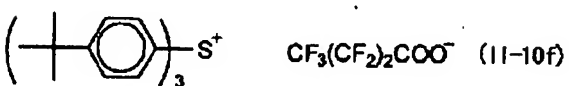
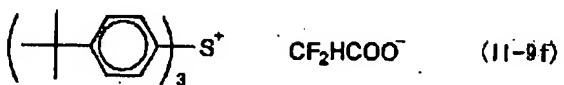
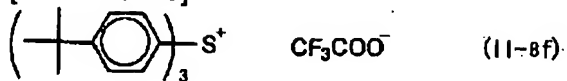


[0122] Example [of a compound] (II-1f) - expressed with a general formula (II) (II-67f):
[Formula 45]



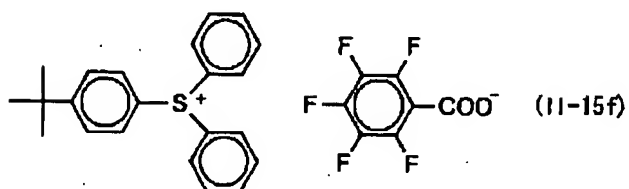
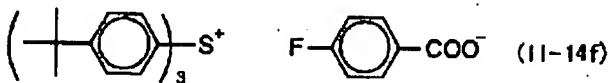
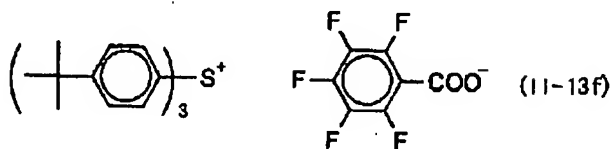
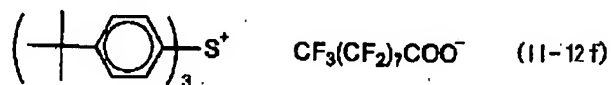
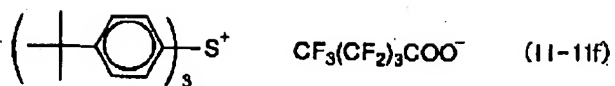
[0123]

[Formula 46]



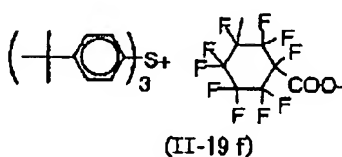
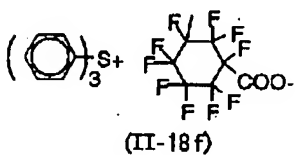
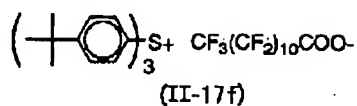
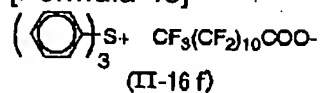
[0124]

[Formula 47]

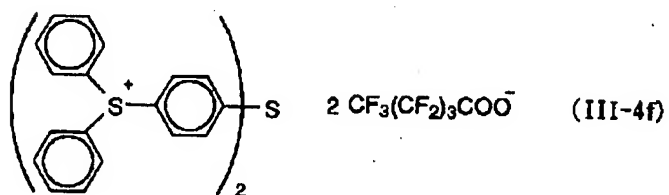
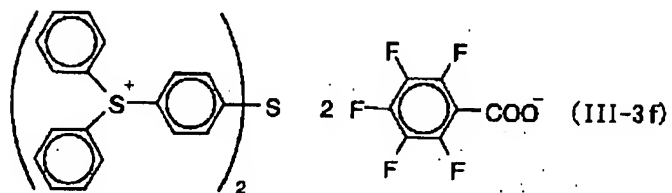
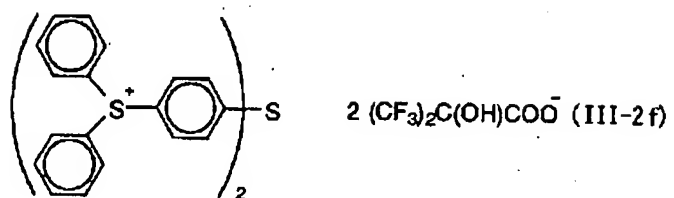
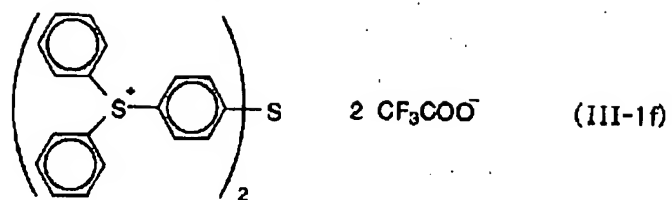


[0125]

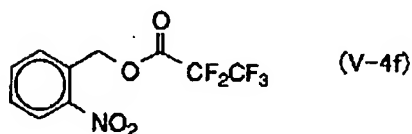
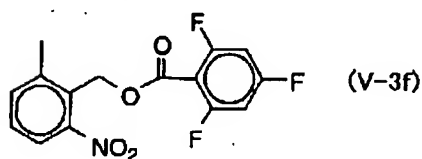
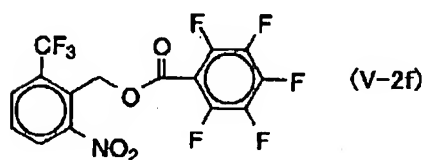
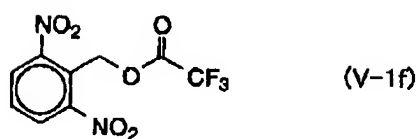
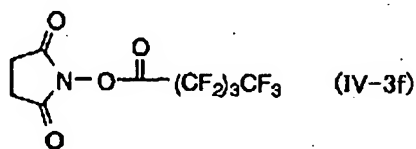
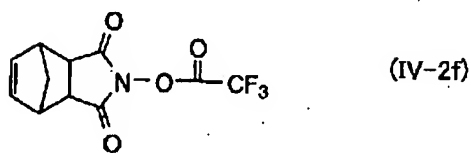
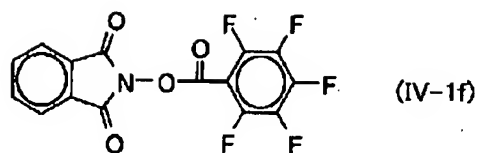
[Formula 48]



[0126] Example [of a compound] (III-1f) -expressed with a general formula (III) (III-4f) : [0127]
[Formula 49]



[0128] Example [of other compounds] (IV-1f) -(V-4f) : [0129]
[Formula 50]



[0130] The compound expressed with the above-mentioned general formula (I) can make an aromatic compound able to react using a periodate, and can compound the obtained iodonium salt by carrying out salt exchange to a corresponding carboxylic acid. The compound expressed with a general formula (II) and a general formula (III) makes the phenyl sulfoxide which is not permuted [aryl Grignard reagents, such as for example, aryl magnesium bromide, a permutation, or] react, and can compound the obtained triarylsulfonium halide by the approach of carrying out salt exchange with a corresponding carboxylic acid. Moreover, condensation, the approach of carrying out salt exchange, a diaryl iodonium salt, and a diaryl sulfide are [the phenyl sulfoxide which is not permuted / a permutation or / and a corresponding aromatic compound] compoundable by condensation, the approach of carrying out salt exchange, etc. using catalysts, such as copper acetate, using acid catalysts, such as methansulfonic acid / diphosphorus pentoxide, or an aluminum chloride. Once leading salt exchange to a halide salt, it can carry out salt exchange also of also using the approach of using silver reagents, such as silver oxide, and changing into carboxylate, or ion exchange

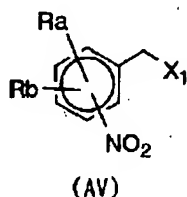
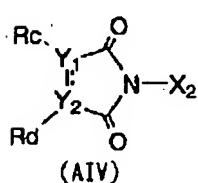
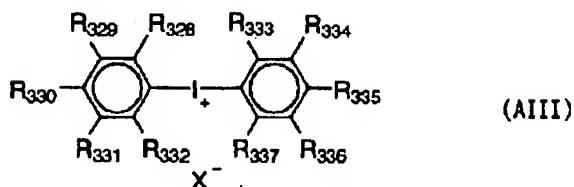
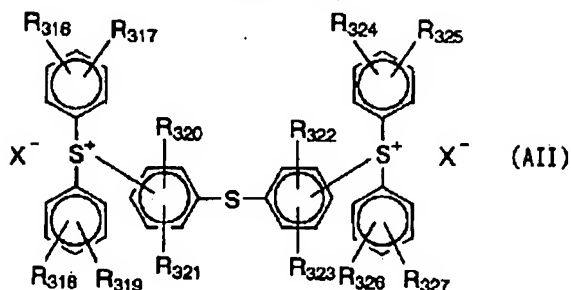
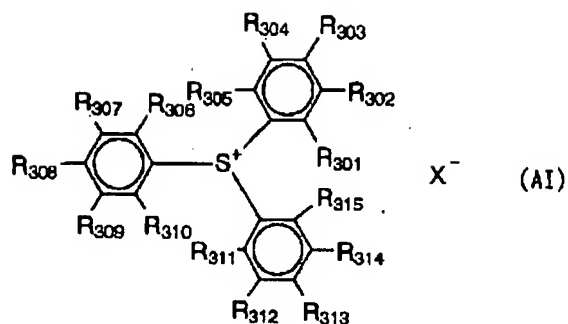
resin. Moreover, the carboxylic acid or carboxylate used for salt exchange can be obtained by hydrolysis of commercial carboxylic-acid halide etc., using a commercial thing.

[0131] The thing using what is drawn from the fluoro aliphatic compound manufactured by the telomerization method (called the telomer method) or the co-oligomerization method (called the oligomer method) of the carboxylic acid by which the fluorine permutation was carried out as an anion part is also desirable. The manufacturing method of these fluoro aliphatic compounds is indicated by 117-118 pages of "composition of a fluorine compound, and a function" (editorial supervision: Nobuo Ishikawa, issue:CMC Co., Ltd., 1987), and 747 - 752 pages of "Chemistry of Organic Fluorine Compounds II" (Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, and American Chemical Society 1995), for example. The telomerization method is the approach of performing the radical polymerization of fluorine content vinyl compounds, such as tetrafluoroethylene, by making the large alkyl halide of chain transfer constants, such as an iodide, into TEROGEN, and compounding a telomer (the example was shown in Scheme-1). Although the mixture of two or more compounds with which chain length differs in composition by the telomer method is obtained, it may be used with mixture, and it may refine and this may be used.

[0132] [B-2b] As an ionicity compound which has fluorine a non-containing carboxylic acid as the compound which decomposes according to an operation of the ionicity compound acid which has fluorine a non-containing carboxylic acid as the compound which decomposes according to an operation of an acid and generates fluorine a non-containing carboxylic acid, and an anion, and generates fluorine a non-containing carboxylic acid, and an anion, the compound shown by the following general formula (AI) - (AV) can be mentioned, for example.

[0133]

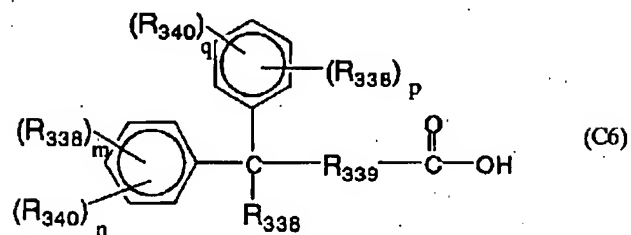
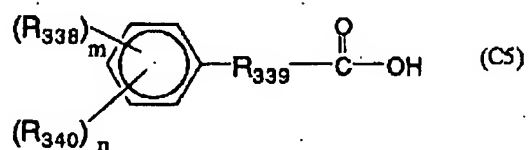
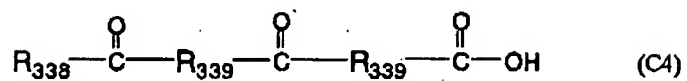
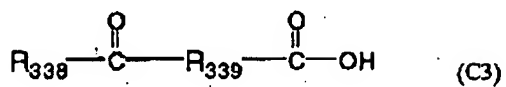
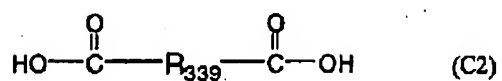
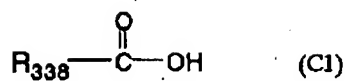
[Formula 51]



[0134] In the above-mentioned formula, R301 -R337 express a hydrogen atom, a straight chain, branching or an annular alkyl group, a straight chain, branching or an annular alkoxy group, a hydroxy group, a halogen atom, or zero -S-R independently respectively. R0 expresses a straight chain, branching, an annular alkyl group, or an aryl group. Ra and Rb express the alkyl group and alkoxy group which may have the hydrogen atom, the nitro group, the halogen atom, and the substituent independently respectively. Rc and Rd express the alkyl group or aryl group which may have the halogen atom and the substituent independently respectively. Rc and Rd may join together and the cyclic hydrocarbon (the oxygen atom and the nitrogen atom may be included in endocyclic [these]) of a ring, a monocycle, or many rings may be formed. Y1 and Y2 may express a carbon atom, and single bond or double association is sufficient as Y1-Y2 association. Above-mentioned X- expresses that from which the carboxylic-acid compound shown by the following formula became an anion. X1 and X2 express respectively that from which the carboxylic-acid compound shown by the following formula became an ester group in the carboxyl group part independently.

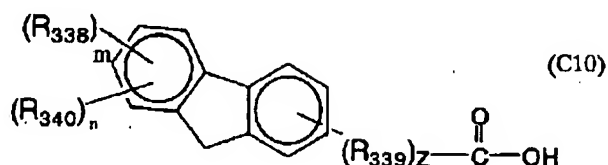
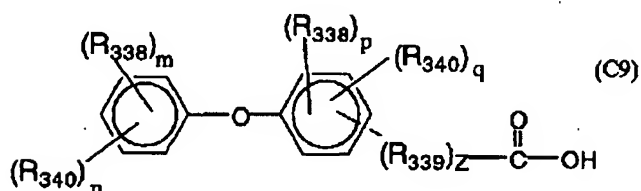
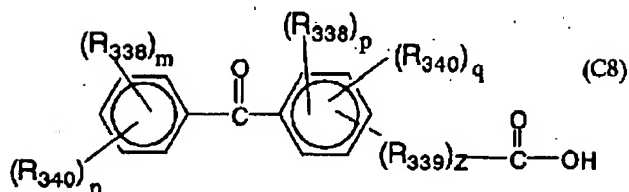
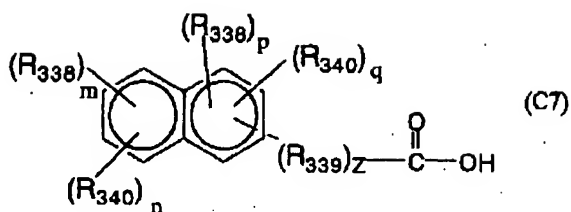
[0135]

[Formula 52]



[0136]

[Formula 53]



[0137] The inside of the above-mentioned formula and R338 are the shape of a straight chain, the letter of branching, or the annular alkyl group (it is here) of carbon numbers 1-30. Even if the oxygen atom and the nitrogen atom are included in the chain of an alkyl group, the shape of a good straight chain of carbon numbers 1-20, The shape of the letter of branching or an annular alkenyl radical, and a straight chain of carbon numbers 1-20, the letter of branching, or an annular alkynyl group, The shape of a straight chain of carbon numbers 1-20, the letter of branching or an annular alkoxy group, the radical by which a part of hydrogen atom [at least] of said alkyl group was permuted with the halogen atom and/or the hydroxyl group, The permutation or the unsubstituted aryl group of the radical by which a part of hydrogen atom [at least] of said alkenyl radical was permuted with the halogen atom and/or the hydroxyl group, or carbon numbers 6-20 is shown. Here, as a substituent of an aryl group, an alkyl group, a nitro group, a hydroxyl group, an alkoxy group, an acyl group, an alkoxy carbonyl group, and a halogen atom can be mentioned.

[0138] R339 is the shape of single bond or a straight chain of carbon numbers 1-20, a letter of branching, or an annular alkylene group (it is here). Even if the oxygen atom and the nitrogen atom are included in the chain of an alkylene group, the shape of a good straight chain of carbon numbers 1-20, The letter of branching or an annular alkenylene group, the radical by which a part of hydrogen atom [at least] of said alkylene group was permuted with the halogen atom and/or the hydroxyl group, The radical by which a part of hydrogen atom [at

least] of said alkenylene group was permuted by the halogen atom, or the ARUKOKI alkylene group of carbon numbers 2-20 is shown, R338 and R339 existing [two or more] may be the same to mutual, or they may differ in it.

[0139] R340 shows a hydroxyl group or a halogen atom, and R340 existing [two or more] may be the same to mutual, or may differ in it. Respectively, independently, m, n, p, and q are the integers of 0-3, and are $m+n \leq 5$ and $p+q \leq 5$. z is 0 or 1.

[0140] The thing of 1-4 carbon numbers like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl, sec-butyl, and t-butyl in said general formula (AI) - (AV) which may have a substituent as R301-R337, the straight chain in Ra, Rb, Rc, Rd, and R0, and a branching alkyl group is mentioned. As an annular alkyl group, the thing of 3-8 carbon numbers like a cyclopropyl group, a cyclopentyl group, and a cyclohexyl radical which may have a substituent is mentioned. As an alkoxy group of R301-R337, and Ra and Rb, the thing of 1-4 carbon numbers like a methoxy group, an ethoxy radical, a hydroxy ethoxy radical, a propoxy group, an n-butoxy radical, an iso-butoxy radical, a sec-butoxy radical, and a t-butoxy radical is mentioned. As R301-R337, and a halogen atom of Ra, Rb, Rc, and Rd, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. The thing of 6-14 carbon numbers which may have a phenyl group, a tolyl group, a methoxyphenyl radical, and a substituent like a naphthyl group as an aryl group of R0, Rc, and Rd is mentioned. The alkoxy group of 1-4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, iodine atom), the aryl group of 6-10 carbon numbers, the alkenyl radical of 2-6 carbon numbers, a cyano group, a hydroxy group, a carboxy group, an alkoxy carbonyl group, a nitro group, etc. are mentioned preferably as these substituents.

[0141] As a cyclic hydrocarbon (the oxygen atom and the nitrogen atom may be included in endocyclic [these]) of the ring and monocycle which Rc and Rd combine and form, or many rings, benzene structure, naphthalene structure, cyclohexane structure, norbornene structure, oxabicyclo structure, etc. are mentioned.

[0142] The sulfonium expressed with the general formula (AI) used by this invention - (AIII) and an iodonium compound contain that from which the carboxyl group (-COOH) of at least one sort of compounds became an anion (-COO-) as the X for anion- among the carboxylic-acid compounds shown by above-mentioned formula (C1) - (C10). The compound expressed with general formula (AIV) used by this invention - (AV) contains the substituent from which the carboxyl group (-COOH) of at least one sort of compounds turned into an ester group (-COO-) as substituents X1 and X2 among the carboxylic-acid compounds shown by above-mentioned formula (C1) - (C10).

[0143] As the shape of a straight chain in R338 of carbon numbers 1-30, the letter of branching, or an annular alkyl group (here, the oxygen atom and the nitrogen atom may be included in the chain of an alkyl group), methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, cyclohexyl, dodecyl, 1-ethoxyethyl, adamantyl, etc. are mentioned. Ethenyl, propenyl, isopropenyl, a cyclohexene, etc. are mentioned as the shape of a straight chain, the letter of branching, or the annular alkenyl radical of carbon numbers 1-20. Acetylene, pro PENIREN, etc. are mentioned as the shape of a straight chain, the letter of branching, or the annular alkynyl group of carbon numbers 1-20. As the shape of a straight chain, the letter of branching, or the annular alkoxy

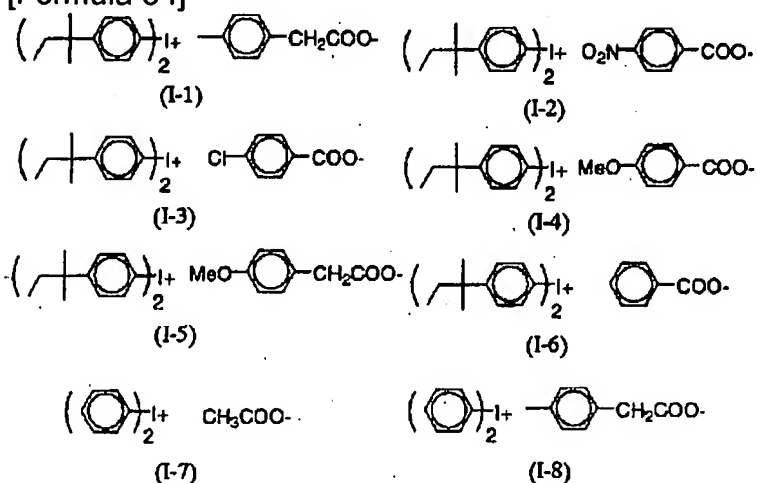
group of carbon numbers 1-20, methoxy and ethoxy ** propyloxy, butoxy one, cyclohexyloxy, isobutoxy, dodecyloxy, etc. are mentioned. Phenyl, naphthyl, anthranil, etc. are mentioned as the permutation or the unsubstituted aryl group of carbon numbers 6-20. As a substituent of an aryl group, an alkyl group, a nitro group, a hydroxyl group, an alkoxy group, an acyl group, an alkoxy carbonyl group, and a halogen atom can be mentioned.

[0144] If it considers as the shape of a straight chain in R339 of carbon numbers 1-20, the letter of branching, or an annular alkylene group (here, the oxygen atom and the nitrogen atom may be included in the chain of an alkylene group), methylene, ethylene, a propylene, a butylene, an isobutylene, ethoxyethylene, cyclo hexylene, etc. are mentioned. Vinylene, propine, etc. are mentioned as the shape of a straight chain, the letter of branching, or the annular alkenylene group of carbon numbers 1-20.

[0145] Although an example is shown, this invention is not limited to these.

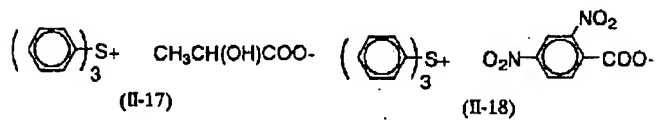
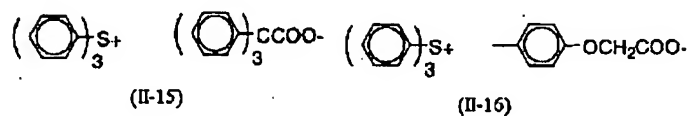
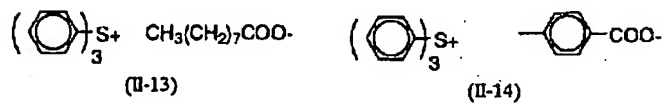
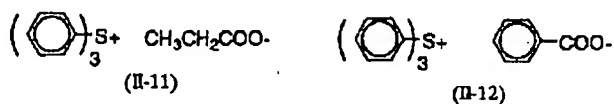
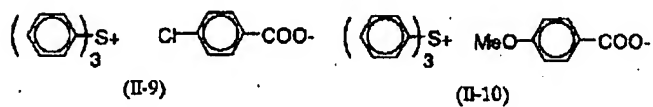
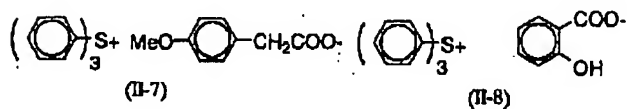
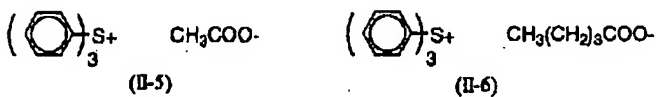
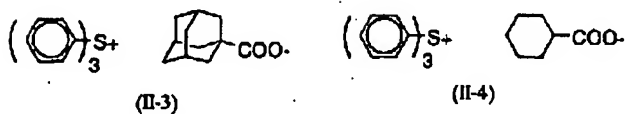
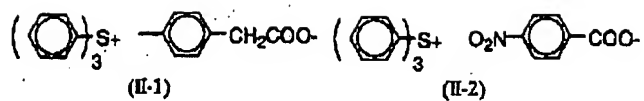
[0146]

[Formula 54]



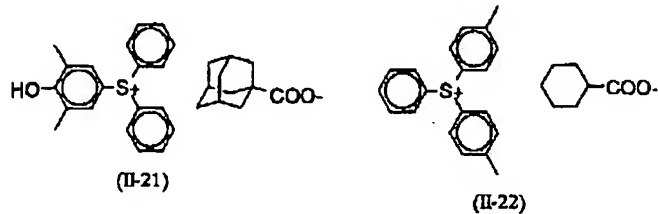
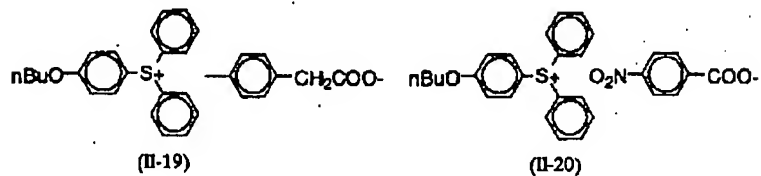
[0147]

[Formula 55]



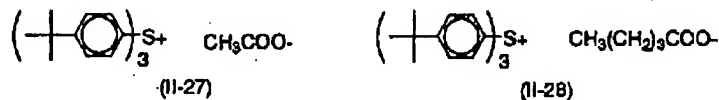
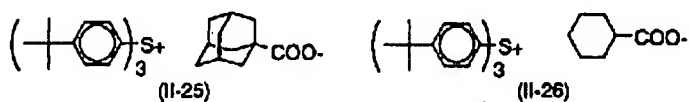
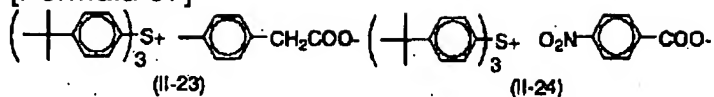
[0148]

[Formula 56]



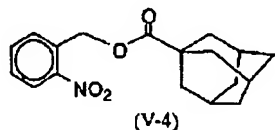
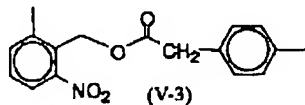
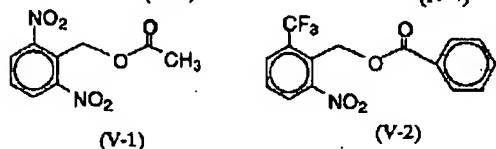
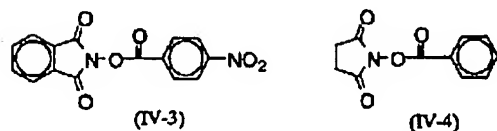
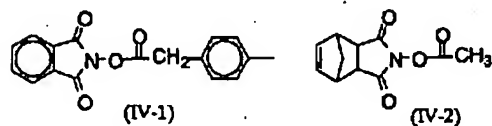
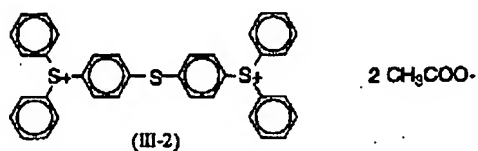
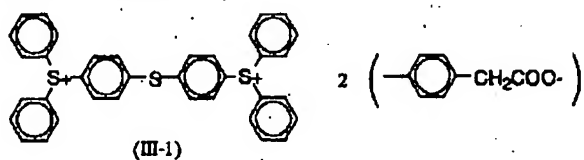
[0149]

[Formula 57]



[0150]

[Formula 58]



[0151] The compound expressed with a general formula (AI), a general formula (AII), and a general formula (AIII) An approach given in a U.S. Pat. No. 3,734,928 specification, Macromolecules, vol.10, 1307 (1977), Journal of Organic Chemistry, vol.55, 4222 (1990), J.Radiat.Curing, vol.5(1), and 2 (1978) It is compoundable by exchanging a counter anion

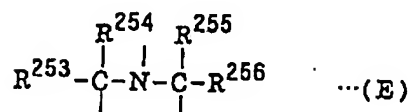
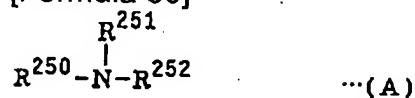
further using the approach of a publication etc. The compound expressed with a general formula (AIV) and a general formula (AV) makes an N-hydroxy imide compound and carboxylic-acid chloride react on basic conditions, or is obtained by making nitrobenzyl alcohol and carboxylic-acid chloride react under a basic condition.

[0152] the above-mentioned B1a, the weight ratio of the addition of a B1b component, and the weight ratio of the addition of B1 component and B-2 component -- usually -- 1 / 1 - 100/0 -- desirable -- 1 / 1 - 10/1 -- it is 2 / 1 - 5/1 especially preferably. The total quantity of B1 component and B-2 component is 0.5 - 20 % of the weight usually 1 - 10% of the weight of the range more preferably 0.75 to 15% of the weight to constituent total solids. Two or more B1 components and B-2 components may carry out seed content respectively.

[0153] [3] To the constituent of organic base nature compound this invention, after the exposure of an activity beam of light or a radiation, it is desirable to add an organic base nature compound in order to prevent the engine-performance fluctuation (T-top configuration formation of a pattern, sensibility fluctuation, pattern line breadth fluctuation, etc.) by the passage of time to heat-treatment, the engine-performance fluctuation by the passage of time after spreading, and superfluous diffusion (degradation of resolution) of the acid at the time of heat-treatment after the exposure of an activity beam of light or a radiation further. As an organic base nature compound, it is the organic base compound which contains basic nitrogen, for example, and four or more compounds are preferably used with the electric dissociation exponent value of a conjugate acid. Specifically, the structure of following type (A) - (E) can be mentioned.

[0154]

[Formula 59]



[0155] Here, it is R250 and R251. And R252 It may be the same, or you may differ and the permutation of a hydrogen atom, the alkyl group of 1-6 carbon numbers, the amino alkyl group of 1-6 carbon numbers, the hydroxyalkyl radical of 1-6 carbon numbers, or 6-20 carbon numbers or an unsubstituted aryl group is expressed, it may join together mutually and R251 and R252 may form a ring here. R253, R254, and R255 And R256 It may be the same, or you

may differ and the alkyl group of 1-6 carbon numbers is expressed. Furthermore, a desirable compound is a nitrogen-containing basicity compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad, and is a compound which has especially a compound or alkylamino radical including both ring structures containing the amino group and nitrogen atom which are not permuted [a permutation or] preferably.

[0156] As a desirable example, the aminopyridine which is not permuted [the guanidine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The amino pyrrolidine which is not permuted [the amino alkyl pyridine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The pyrazole which is not permuted [the indazole which is not permuted / a permutation or /, an imidazole, a permutation, or], The pyrimidine which is not permuted [the pyrazine which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or], The amino alkyl morpholine which is not permuted [the amino morpholine which is not permuted / the piperazine which is not permuted / the pyrazoline which is not permuted / the imidazoline which is not permuted / the pudding which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or] is mentioned. Desirable substituents are the amino group, an amino alkyl group, an alkylamino radical, an amino aryl group, an arylamino radical, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy radical, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group.

[0157] As a desirable compound, especially Guanidine, 1, and 1-dimethyl guanidine, 1, 1, 3, 3, - tetramethyl guanidine, an imidazole, 2-methylimidazole, 4-methyl imidazole, N-methyl imidazole, 2-phenylimidazole, 4, 5-diphenyl imidazole, 2 and 4, 5-triphenyl imidazole, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, [0158] 3-amino pyrrolidine, a piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, a 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, A pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, 5 - Amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, Pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, a pyrimidine, Although 2, 4-diamino pyrimidine, 4, 6-dihydroxy pyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, N-(2-aminoethyl) morpholine, etc. are mentioned, it is not limited to this. These nitrogen-containing basicity compounds are independent, or are used together two or more sorts.

[0159] As for the operating rate in the constituent of an acid generator and an organic base nature compound, it is desirable that it is a (acid generator) / (organic base nature compound) (mole ratio) = 2.5-300. This mole ratio may serve as low sensibility less than by 2.5, resolving power may decline, and if 300 is exceeded, **** of a resist pattern may become large by the passage of time to exposure afterbaking processing, and resolving power may also decline. a (acid generator) -- / (organic base nature compound) (mole ratio) -- desirable -- 5.0-200 -- it is 7.0-150 still more preferably.

[0160] [4] As for the constituent of surfactant this invention, it is desirable to contain a surfactant especially a fluorine system, and/or a silicon system surfactant. That is, it is desirable to contain either of the surfactants containing both a fluorochemical surfactant, a

silicon system surfactant and a fluorine atom, and a silicon atom or two sorts or more in the constituent of this invention. Addition of these fluorines system and/or a silicon system surfactant has effectiveness in control of a development defect, and improvement in spreading nature.

[0161] As these surfactants, for example, JP,62-36663,A, JP,61-226746,A, JP,61-226745,A, JP,62-170950,A, JP,63-34540,A, JP,7-230165,A, JP,8-62834,A, JP,9-54432,A, JP,9-5988,A, a U.S. Pat. No. 5405720 number, a U.S. Pat. No. 5360692 number, A U.S. Pat. No. 5529881 number, a U.S. Pat. No. 5296330 number, a U.S. Pat. No. 5436098 number, A U.S. Pat. No. 5576143 number, a U.S. Pat. No. 5296143 number, a U.S. Pat. No. 5294511 number, and a surfactant given in a U.S. Pat. No. 5824451 number can be mentioned, and the surfactant of the following marketing can also be used as it is. As a surfactant of such marketing, for example, EFUTOPPU EF301, EF303, and EF352 (new Akita formation Make), Fluorad 430 and FC 431 (Sumitomo 3M make), the megger fucks F171, F173, F176, F189, and R08 (Dainippon Ink make), A fluorochemical surfactant or silicon system surfactants, such as the Asahi guard AG710, Sir chlorofluocarbon S-382, SCs 101, 102, 103, 104, 105, and 106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), and Troysol S-366 (made in Troy Chemical), can be mentioned. Moreover, polysiloxane polymer KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) can be used as a silicon system surfactant.

[0162] The loadings of a surfactant are usually 0.01 % of the weight - 1 % of the weight preferably on the basis of the solid content in the constituent of this invention 0.001 % of the weight to 2% of the weight. You may add independently and these surfactants can also be added in some combination.

[0163] [5] Melt the constituent of solvent this invention to the solvent which dissolves the above (a) and the (b) component, and apply it on a base material. As a solvent used here, ethylene dichloride, a cyclohexanone, Cyclopentanone, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, a methyl ethyl ketone, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, toluene, ethyl acetate, Methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, ethoxy ethyl propionate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, pyruvic-acid propyl, N.N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are desirable, and independent in these solvents -- or it is mixed and used.

[0164] In manufacture of a precision integrated circuit device etc., on substrates (example: transperence substrates, such as silicon / diacid-ized silicon leather **, a glass substrate, and an ITO substrate etc.), the constituent of this invention can be applied, it can irradiate by the ability using an activity beam of light or radiation drawing equipment next, and the pattern formation process to a resist film top can form a good resist pattern heating, development, a rinse, and by drying.

[0165] As a developer of the constituent of this invention, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, Inorganic alkali, such as a sodium carbonate, a sodium silicate, a meta-sodium silicate, and aqueous ammonia Primary amines, such as ethylamine and n propylamine, diethylamine, Tertiary amines, such as secondary amines, such as G n butylamine,

triethylamine, and methyl diethylamine Alcoholic amines, such as dimethylethanolamine and a TORIETA no amine, The water solution of alkali, such as annular amines, such as quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, and a choline, a pyrrole, and a piperidine, can be used. Furthermore, surfactants, such as alcohols, such as isopropyl alcohol, and the Nonion system, can also be used for the water solution of the above-mentioned alkali, carrying out suitable amount addition. the inside of these developers -- desirable -- quaternary ammonium salt -- they are tetramethylammonium hydroxide and a choline still more preferably.

[0166]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, thereby, the contents of this invention are not limited.

[0167] The example 1 (composition illustrated previously (F-1)) of <composition of A component> composition

3 - (2-hydroxy - [Then, 2-chloromethyl-2-hydroxy propane 21.6g was added to the place which melted 3 and 3-bis(trifluoromethyl) ethyl norbornene 54.8g to DMF, and NaOH8.0g was added in it.]) It heated at 100 degrees C then for 3 hours. After returning reaction mixture to a room temperature and adding 300ml of ethyl acetate, after adding distilled water 1L, liquids were separated in the separating funnel, and the ethyl acetate layer was isolated preparatively. Again, added distilled water 1L, it washed by performing liquid separation actuation in the separating funnel, and ethyl acetate layers were collected. 4-(norbornene methyl)- which refines with a silica gel column chromatography and becomes an alcoholic intermediate product after removing a solvent in an evaporator -- the 5, 5, and 5-trifluoro-2-methyl-4-trifluoromethyl pentanol was obtained. alpha-trifluoroacetic acid chloride and the above-mentioned alcohol were made to react under DBU existence, and the monomer was obtained. After adding 4-(2-hydroxy-hexafluoro isopropyl) styrene 13.5g and the above-mentioned monomer 23.4g to tetrahydrofuran (THF) 100ml, it heated to 65 degrees C under the nitrogen air current. Azo polymerization initiator V-65 (product made from Wako Pure Chem Industry) 1.24g was added there, and it was made to react under 8-hour stirring as it is. After adding hexane 500ml to reaction mixture and settling a polymer, the upper layer was removed in the decantation. The ***** polymer which remained was melted to acetone 50ml, by adding hexane 1L again, judgment processing of the polymer was carried out and the unreacted monomer and the oligomer component were removed. When the determination of molecular weight was performed for the obtained polymer in GPC, weight average molecular weight was 14000 and degree of dispersion was 1.5. Resin (F-2) - (F-12) illustrated previously similarly was compounded. the mol of the resin (C1) of the obtained polymer and the example of a comparison -- a presentation ratio, weight average molecular weight, and degree of dispersion are shown in the following table 1.

[0168]

[Table 1]

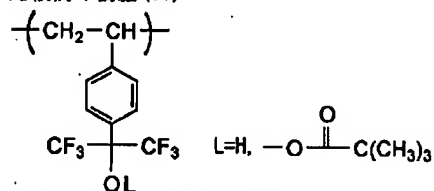
表1

樹脂	モノ組成比	重量平均 分子量	分散度
(F-1)	50/50	14000	1.5
(F-2)	50/50	12000	1.6
(F-3)	50/50	8500	1.8
(F-4)	50/50	6800	1.8
(F-5)	70/30	8500	1.6
(F-6)	70/30	10000	1.8
(F-7)	60/10/30	6900	1.8
(F-8)	60/10/30	7900	1.4
(F-9)	50/50	15000	1.4
(F-10)	50/40	9400	1.5
(F-11)	50/40	9800	1.5
(F-12)	50/50	8500	1.5
(C-1)	50/40	12000	1.9

[0169] The structure of the resin (C1) of the example of a comparison is shown below. In addition, resin (F-1) - (F-12) structure are [0170] illustrated previously.

[Formula 60]

比較例の樹脂 (C1)



Lのt-Boc化率：40%

[0171] Example 1 of <composition of B component> composition (composition of triphenylsulfonium NONAFURORO butane sulfonate (VII-4))

Triphenylsulfonium iodide 20g was dissolved in methanol 500ml, 12.5g of silver oxides was added to this, and it stirred at the room temperature for 4 hours. After filtering reaction mixture and removing a silver compound, NONAFUROROBUTAN sulfo nick acid 14.9g was added to this solution, and this solution was condensed. After adding diisopropyl ether 300ml to the obtained oily matter and fully stirring, the actuation except diisopropyl ether was repeated twice by decant. When reduced pressure drying of the obtained oily matter was carried out, 18g of specified substance was obtained.

[0172] Synthetic example 2 (composition of triphenylsulfonium-4-dodecylbenzene sulfonate (PAG 4-1))

Triphenylsulfonium iodide 10g was dissolved in methanol 500ml, 4.44g of silver oxides was added to this, and it stirred at the room temperature for 4 hours. After filtering reaction mixture and removing a silver compound, 4-dodecylbenzene sulfo nick acid 4.67g was added to this solution, and this solution was condensed. After adding diisopropyl ether 300ml to the obtained oily matter and fully stirring, the actuation except diisopropyl ether was repeated twice by decant. When reduced pressure drying of the obtained oily matter was carried out, 6g of specified substance was obtained.

[0173] Synthetic example 3 (composition of triphenylsulfonium nona FURORO pentanoate (II-4f))

Triphenylsulfonium iodide 20g was dissolved in methanol 500ml, 12.5g of silver oxides was

added to this, and four intervals of clear weather were agitated at the room temperature. After filtering reaction mixture and removing a silver compound, nona FURORO pentanoic acid 14.9g was added to this solution, and this solution was condensed. After adding diisopropyl ether 300ml to the obtained oily matter and fully agitating, the actuation except G SOPUROPIBIRUETERU was repeated twice by decant. When reduced pressure drying of the obtained oily matter was carried out, 18g of specified substance was obtained.

[0174] 1.2g of resin shown in examples 1-12 and the [example [of a comparison] 1] following table 2, acid-generator B1 component:0.024g, acid-generator B-2 component:0.006g, a surfactant: The polymer solution which dissolved 100 ppm and organic base nature compound:0.0012g in 19.6g of solvents to the polymer solution was filtered with the 0.1-micrometer Teflon (trademark) filter, and positive-resist liquid was prepared.

[0175]

[Table 2]

表2

実施例	樹脂	酸発生剤(B1) (重量比)	酸発生剤(B2)	溶剤 (重量比)	有機塩基性 化合物	界面 活性剤
1	(F-1)	(VII-4)		S-2	W-1	N-1
2	(F-2)	(VII-14)		S-2	W-1	N-1
3	(F-3)	(VII-4)		S-2	W-2	N-1
4	(F-4)	(VII-24)		S-2	W-1	N-1
5	(F-5)	(VII-4)		S-2	W-1	N-1
6	(F-6)	(VII-14)		S-2	W-1	N-2
7	(F-7)	(VII-38)/(PA04-1) 50/50		S-2/S-3 80/20	W-1	N-1
8	(F-8)	(VII-44)/(PA04-1) 50/50		S-2	W-1	N-1
9	(F-9)	(VII-54)	(II-42)	S-2	W-1	N-1
10	(F-10)	(VII-38)/(PA04-4) 60/40	(II-52)	S-2	W-1	N-1
11	(F-11)	(VII-4)		S-2	W-2	N-2
12	(F-12)	(VII-4)		S-2	W-1	N-1
比較例 1	(C-1)	(VII-4)		S-2	W-1	N-1

[0176] The contents of the notation in Table 2 are as follows.

N-1: A hexamethylenetetramine N-2:1, 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonene W-1 : megger fuck F176 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) (fluorine system)

W-2: Megger fuck R08 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) (a fluorine and silicon system)

S-2: Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate S-3 : propylene glycol monomethyl ether

[0177] The positive-resist liquid prepared as mentioned above was applied to homogeneity on the silicon wafer which applied the antireflection film (DUV42-6 BrewerScience.Inc. make) using the spin coater, stoving was performed for 120-degree-C 60 seconds, and the positive-resist film of 0.1 micrometers of thickness was formed. Pattern exposure was carried out using the mask for Rhine and tooth spaces (line breadth: 160nm, Rhine / tooth-space =1/1) using the micro stepper, and it heated on the hot plate for 110-degree-C 90 seconds immediately after exposure to this resist film. Negatives were developed for 30 seconds at 23 degrees C with the tetramethylammonium hydronalium oxide water solution 2.38 more%, and it dried, after carrying out a rinse with purity for 30 seconds. Thus, the following approach estimated the resist engine performance for the pattern on the obtained silicon wafer.

[0178] The [Rhine edge roughness] About the range of edge 5micrometer of the longitudinal direction of the Rhine pattern, the distance from the datum line which should have an edge was measured 50 point by length measurement SEM (Hitachi Make S-8840), it asked for standard deviation, and 3sigma was computed. It is shown that a value is small that it is such good engine performance.

[0179] [Development defect] About the resist pattern obtained as mentioned above, the number of development defects was measured by the KLA-2112 set by the KEERUE ten call company, and the acquired primary data value was made into the measurement result. A performance-evaluation result is shown in the following table 3.

[Table 3]

表3

実施例	ラインエッジラフネス(nm)	現像欠陥数(個)
1	9.9	16
2	11.2	18
3	13.5	18
4	10.9	18
5	11.8	18
6	12.4	21
7	8.6	26
8	8.8	19
9	8.9	26
10	8.5	25
11	10.0	18
12	12.5	18
比較例1	15.8	73

[0180] The result of Table 3 shows that the Rhine edge roughness and a development defect are small, and the constituent of this invention is good.

[0181]

[Effect of the Invention] By this invention, the positive-resist constituent with which the Rhine edge roughness and a development defect have been improved can be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-280202

(P2003-280202A)

(43) 公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2002-84074 (P2002-84074)

(22) 出願日 平成14年3月25日 (2002.3.25)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 廣那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、160 nm以下、特にF₂エキシマレーザー光 (157 nm) の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的にはラインエッジラフネス、現像欠陥が小さいポジ型レジスト組成物を提供することである。

【解決手段】(a) 酸の作用による分解で離脱する基が、少なくとも1つのフッ素原子と環状構造とを含有する、酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解性が向上する樹脂、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(c) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 酸の作用による分解で離脱する基が、少なくとも1つのフッ素原子と環状構造とを含有する、酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解性が向上する樹脂、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、(c) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロソグラフィプロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用し高解像度化されたパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クオーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】 例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】 これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。KrFエキシマレーザー光による露光用のレジスト組成物として、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されてきた。

【0005】 また、ArFエキシマレーザー光(193nm)露光用のレジスト組成物として、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂を使用した化学増幅型レジストが開発されてきている。

【0006】 F₂エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明し、これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することがProc. SPIE, Vol.3678, 13頁(1999)にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造がProc. SPIE, Vol.3999, 330頁(2000)、同357頁(2000)、同365頁(2000)、WO-00/17712号等に提案され、フッ素含有樹脂を含有するレジスト組成物の検討がなされてきている。

【0007】 しかしながら、F₂エキシマレーザー光露光用のフッ素樹脂を含有するレジスト組成物は、ラインエッジラフネス、現像欠陥が多いなどの問題があり、これらの点の解決が望まれていた。ラインエッジラフネスとは、レジストの特性に起因して、レジストのラインパターンと基板界面のエッジが、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動した形状を呈することを言う。このパターンを真上から観察するとエッジが凸凹(±数nm~数十nm程度)に見える。この凸凹は、エッチング工程により基板に転写されるため、凸凹が大きいと電気特性不良を引き起こし、歩留まりを低下させることになる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、160nm以下、特にF₂エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的にはラインエッジラフネス、現像欠陥数が小さいポジ型レジスト組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物によって達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

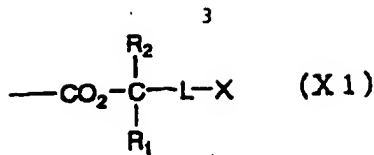
【0010】 (1) (a) 酸の作用による分解で離脱する基が、少なくとも1つのフッ素原子と環状構造とを含有する、酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解性が向上する樹脂、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(c) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0011】 以下、更に、本発明の好ましい実施の態様として、下記(2)~(7)を挙げる。

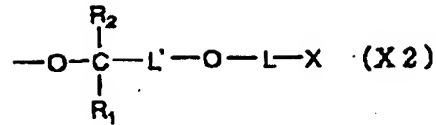
(2) 上記樹脂(a)が一般式(X1)で示される構造を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0012】

【化1】



*

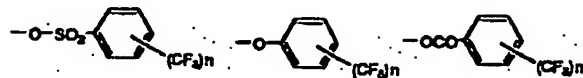
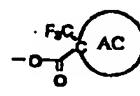
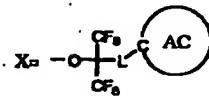


【0013】(式中、 R_1 及び R_2 は、同じでも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。Lは、単結合又は2価の連結基を表す。Xは、フッ素原子及びフルオロアルキル基の少なくとも一つと、脂環構造及び芳香環構造の少なくとも一つとを有する基を表す。)

【0014】(3)上記樹脂(a)が一般式(X2)で示される構造を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

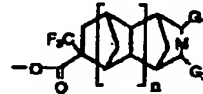
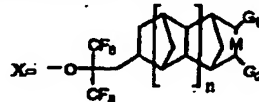
【0015】

【化2】



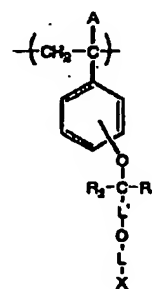
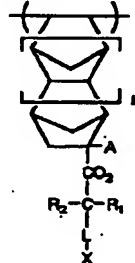
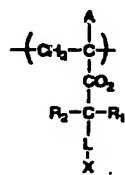
【0019】(式中、ACは、脂環構造を表す。nは、1~3の整数を表す。Lは、単結合又は2価の連結基を表す。)

【0020】(5)上記Xが下記から選ばれたものであ※



【0022】(式中、Mは単結合または二重結合を表す。 G_1 及び G_2 は、同じでも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、フルオロアルキル基、シアノ基又は水酸基を表す。nは、0又は1を表す。)

【0023】(6)上記樹脂(a)が、下記一般式のい★



【0025】(式中、Aは水素原子、メチル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子から選択される基を表す。 R_1 及び R_2 は、同じでも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表

【0016】(式中、 R_1 、 R_2 、L及びXは、上記式(X1)におけるのと同様に定義される。L'は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。)

10 【0017】(4)上記Xが下記から選ばれたものであることを特徴とする上記(2)又は(3)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0018】

【化3】

※ることを特徴とする上記(4)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0021】

【化4】

★いずれかの繰り返し単位を有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0024】

【化5】

す。Lは、単結合又は2価の連結基を表す。L'は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。Xは、フッ素原子及びフルオロアルキル基の少なくともいずれか、及び、脂環構造及び芳

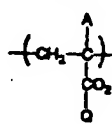
香環構造の少なくともいずれかとを有する基を表す。n は、0又は1を表す。）

【0026】(7) 上記樹脂(a)が、更に下記繰り返し単位(Z1)～(Z3)のいずれかを有することを特*

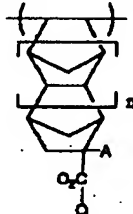
* 徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載のポリ型レジスト組成物。

【0027】

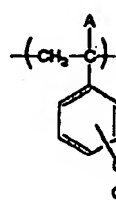
【化6】



(Z1)



(Z2)



(Z3)

【0028】(式中、Aは水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基から選択される基を表す。Qは、水素原子、アルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。但し、Qは酸分解性であってもよいが、その場合はQの中にフッ素原子と環状構造の両方を同時に含むことはない。n は、0又は1を表す。)

【0029】

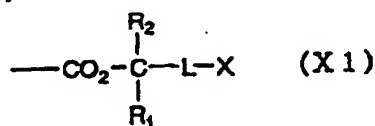
【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

【1】樹脂(a成分)

本発明において樹脂(a)は、酸の作用による分解で離脱する基が、少なくとも1つのフッ素原子と環状構造とを含有する、酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解性が向上する樹脂である。環状構造は、橋かけを有していてもよい。酸の作用により離脱する基を有する基としては、例えば(X1)及び(X2)が挙げら

【0030】

【化7】

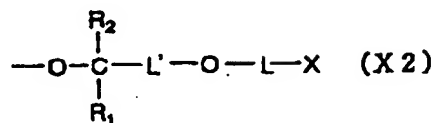


【0031】(式中、R₁及びR₂は、同じでも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。Lは、単結合又は2価の連結基を表す。Xは、フッ素原子及びフルオロアルキル基(少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基)の少なくともいずれか、及び、脂環構造及び芳香環構造の少なくともいずれかとを有する基を表す。)

尚、酸の作用により離脱する基はC(R₁)(R₂)-L-Xである。

【0032】

【化8】



【0033】(式中、R₁、R₂、L及びXは、上記式(X1)におけるのと同様に定義される。L'は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。)

【0034】R₁及びR₂におけるアルキル基は、好ましくは炭素数1～8の、直鎖、分岐、環状のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、アミル基、i-アミル基、t-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。R₁及びR₂としてのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アリール基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、好ましくは炭素数15以下である。

【0035】Lにおける2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基等が挙げられるが、さらに-O-、-CO-、-CO₂-、-OSO₂-、-S-、-SO-、-SO₂-から選ばれる基を、それらの中に有していてもよい。アルキレン基としては、好ましくは炭素数1～8の、より好ましくは炭素数1～4の、直鎖または分岐のアルキレン基が挙げられ、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン等が挙げられる。アリーレン基としては、好ましくは炭素数6～14、より好ましくは炭素数6～10のアリーレン基が挙げられ、例えばフェニレン基が好ましいものとして挙げられる。アラルキレン基としては、好ましくは炭素数7～18の、より好ましくは炭素数7～11のアラルキレン基が挙げられ、例えば、フェニレンメチレン基やフェニレンエチレン基が好ましいものとして挙げられる。C

これらの基は、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）等の置換基を有していてもよい。

【0036】L'は、好ましくは炭素数2～10の直鎖アルキレン基、炭素数6～14のシクロアルキレン基、炭素数6～14のアリーレン基、又は炭素数7～15のアラルキレン基を挙げることができる。これらの基の具体例は、Lと同様のものが挙げられる。また、Lと同様に置換基を有していてもよい。

【0037】Xは、フッ素原子及びフルオロアルキル基の少なくともいずれか、及び、脂環構造及び芳香環構造の少なくともいずれかとを有する基である。フルオロアルキル基（少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基）としては、上記したR₁及びR₂としてのアルキル基において少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数1～8の、直鎖、分岐、環状のアルキル基において少なくとも1つの水素原子をフッ素原子で置換されたアルキル基を挙げることができる。例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、その他の炭素数1～8のパーフルオロアルキル基等が挙げられ、特に好ましくはトリフルオロメチル基である。Xにおける脂環構造としては、単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては、好ましくは炭素数3～8のシクロアルキル基が挙げられ、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、好まし*

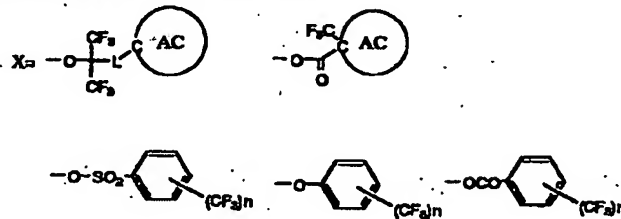
*くは炭素数6～20個のシクロアルキル基が挙げられ、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、α-ビネリル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。Xにおける芳香環構造としては、炭素数4～14のものが好ましく、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。また、環内に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有するヘテロ芳香環であってもよい。ヘテロ芳香環の例としては、例えばフラン環、チオフェン環等が挙げられる。

【0038】これらの脂環及び芳香環は、置換基を有していてもよく、アルキル基（好ましくは炭素数1～4）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1又は2）、水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。特に好ましくはメトキシ基、水酸基、シアノ基といった極性を有する基が基板との密着性に優れ、好ましい。

【0039】Xにおいて、フッ素原子又はフルオロアルキル基は、脂環構造又は芳香環構造に直接結合していてもよいし、連結基を介して結合していてもよい。連結基としては、例えば、式(X1)におけるLとして挙げた基を挙げることができる。

【0040】上記Xの好ましい基として、下記構造のものが挙げられる。

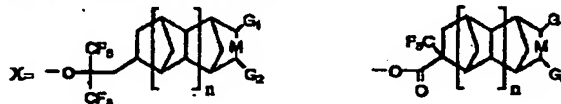
【化9】



【0041】（式中、ACは、脂環構造を表す。nは1～3の整数を表す。Lは、式(X1)におけるものと同一である。）Xの例として、より好ましくは、下記構造※40

※のものが挙げられる。

【化10】

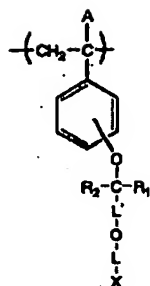
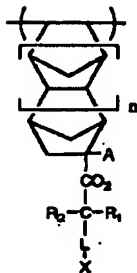
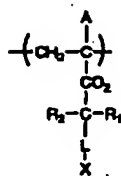


【0042】（式中、Mは単結合または二重結合を表す。G₁及びG₂は、同じでも異なってもよく、酸素原子、フッ素原子、フルオロアルキル基、シアノ基又は水酸基を表す。G₃及びG₄としてフルオロアルキル基は、上記Xが有するフルオロアルキル基と同義である。

nは、0又は1を表す。）

【0043】これら有する重合性繰返し単位としては、下記の構造が挙げられる。

【化11】

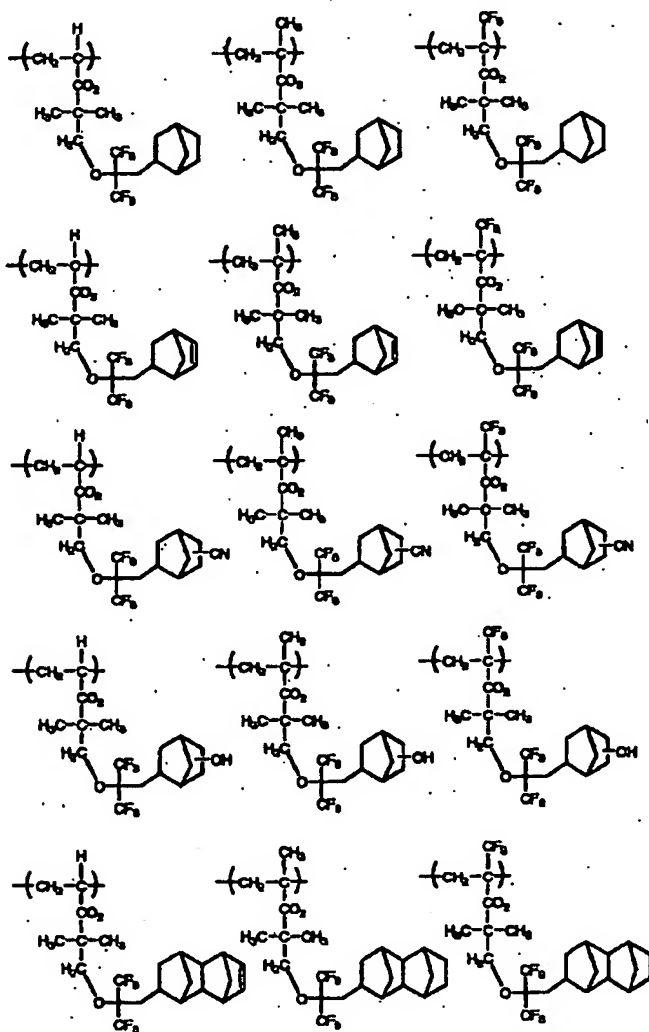


(式中、Aは、水素原子、メチル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子から選択される基を表す。R₁、R₂、L及びXは、上記式(X1)におけるのと同様に定義される。nは、0又は1を表す。L'は上記(X2)におけるのと同様に定義される。)

*【0044】以下、上記一般式(X1)又は(X2)で表される基を有する繰り返し単位的具体例を示すが、これらに限定するものではない。

【0045】

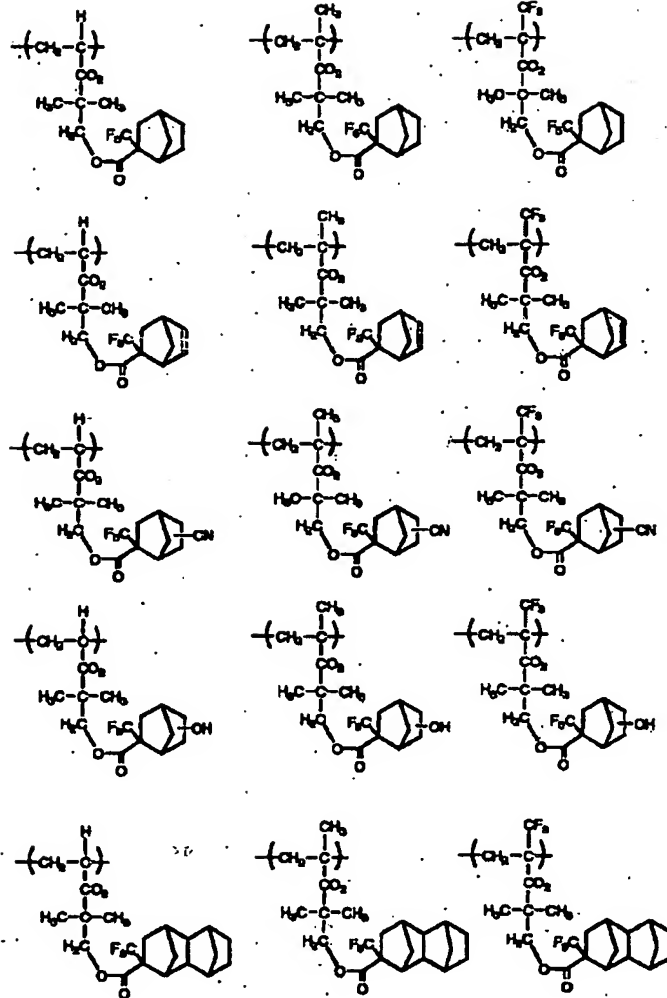
【化12】



[0046]

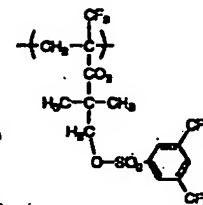
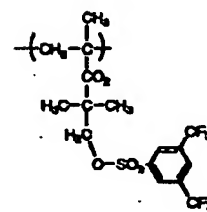
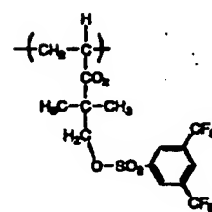
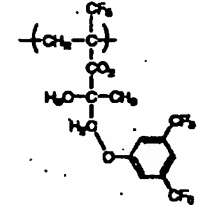
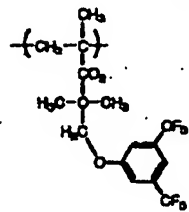
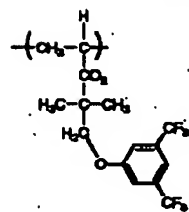
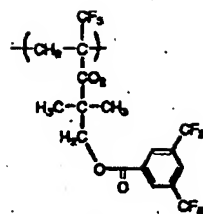
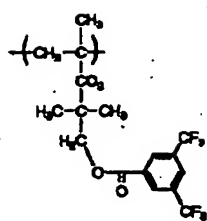
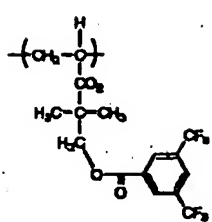
11

* * [化13]



[0047]

[化14]



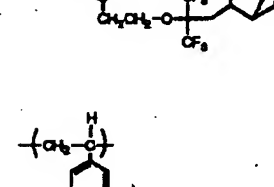
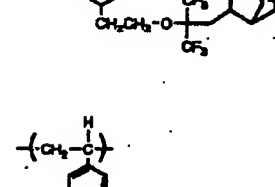
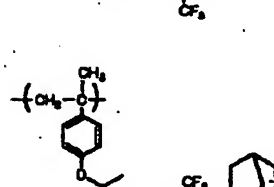
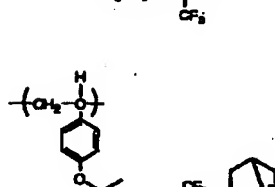
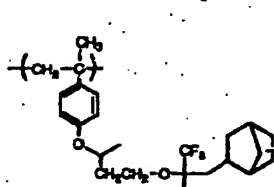
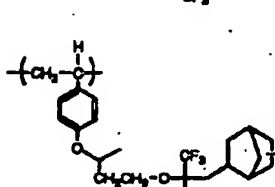
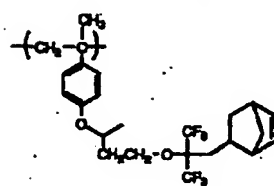
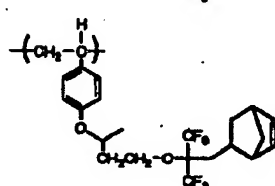
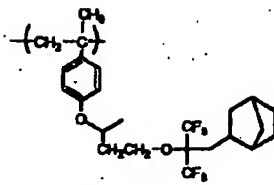
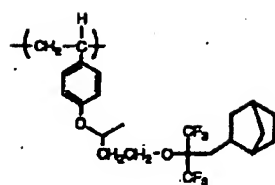
[0048]

[化15]

(9)

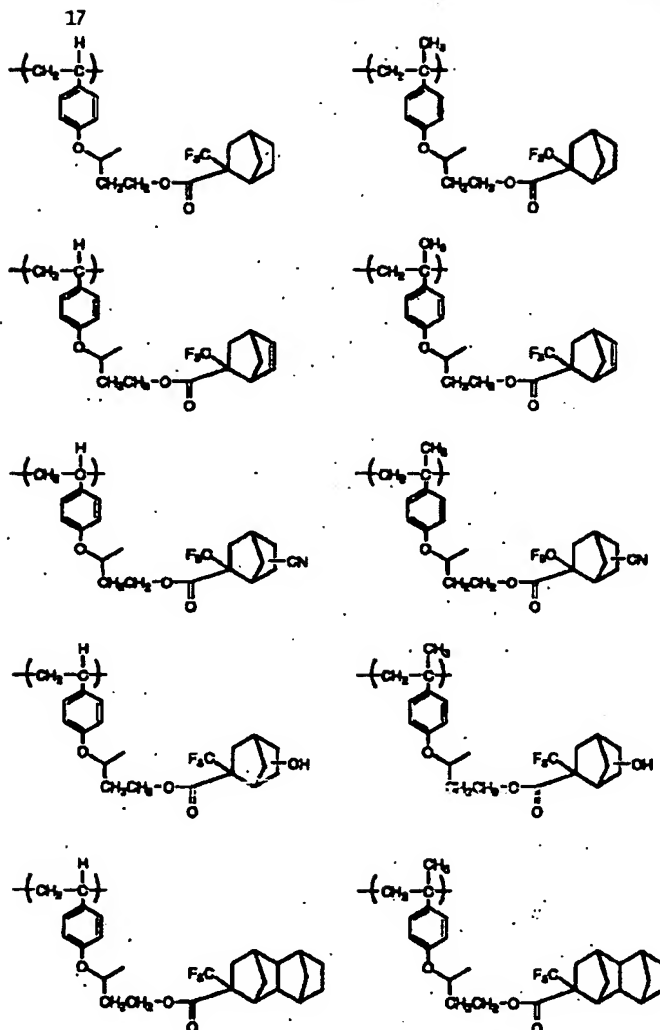
16

15



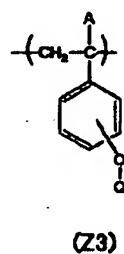
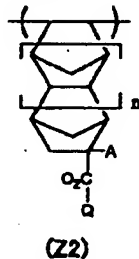
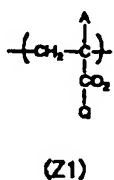
[0049]

[化16]



【0050】本発明の樹脂(a)は溶解コントラストを調整するため、下記の繰り返し単位(Z1)～(Z3)から選ばれる繰り返し単位を含有することも好ましい。*

*【0051】
【化17】



【0052】(式中、Aは、水素原子、メチル基、フッ素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基から選択される基を表す。Qは、水素原子、アルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。尚、Qは酸分解性であってもよいが、その場合はQの中にフッ素原子と環状構造の両方を同時に含むことはない。nは、0又は

1を表す。)

【0053】ここで、Qとしての、アルキル基としては、好ましくは炭素数1～25の、直鎖、分岐、環状のアルキル基が挙げられる。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、アミル基、i-アミル基、t-ア

ミル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1~10の直鎖や分岐アルキル基や、Xで示した脂環構造を有するアルキル基が好ましい。アラルキル基としては、好ましくは炭素数8~11のアラルキル基であり、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が挙げられ、特にベンジル基及びフェネチル基が好ましい。アリール基としては、好ましくは炭素数8~14のアリール基がであり、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙

げることができる。尚、Qは、置換基を有していてもよい。

【0054】(A)成分の樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、他の重合性モノマーを重合させてもよい。

【0055】併用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれた付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0056】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 ι -ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 ι -オクチル、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレートなど）；

【0057】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 ι -ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレ

ート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；

【0058】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 ι -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N, N-ジアリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0059】メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、 ι -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N, N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N, N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0060】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチル

ビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2,4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニリアントラニルエーテルなど)；

【0061】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0062】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、カルボキシスチレン、ビニルナフタレン；

【0063】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど)；イタコン酸ジアルキル類(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど)；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類(例えば、ジメチルマレレート、ジブチルマレレートなど)、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0064】中でも、157nmでの透明性の観点から、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α-トリフルオロアクリル酸アルキルエステル(尚、アルキル基

としては、好ましくは炭素数1~10の、直鎖、分岐、又は環状のアルキル基であり、更に好ましくは、アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであるか、若しくは、環状炭化水素基を含有するアルキル基が挙げられる。これらのアルキル基は、酸の作用により分解するものであってもよい。また、アルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、シアノ基等を挙げることができる。)が好ましい。

10 【0065】(A)成分の樹脂に於いて、一般式(X1)で表される構造を含有する繰返し単位の含量は、一般に10~80モル%、好ましくは20~70モル%、更に好ましくは30~60モル%である。(A)成分の樹脂に於いて、一般式(X2)で表される構造を含有する繰返し単位の含量は、一般に5~50モル%、好ましくは5~40モル%、更に好ましくは10~30モル%である。(A)成分の樹脂に於いて、一般式(X1)及び一般式(X2)で表される構造を含有する繰返し単位の両方を含んでいてもよく、その場合一般式(X1)及び一般式(X2)で表される構造を含有する繰返し単位は合計で、10~70モル%、好ましくは15~60モル%、更に好ましくは20~50モル%である。(A)成分の樹脂に於いて、繰返し単位(Z1)~(Z3)を含有するときは、繰返し単位(Z1)~(Z3)の総量として、一般に5~80モル%、好ましくは10~70モル%、更に好ましくは20~50モル%である。

30 【0066】上記具体例で表される繰返し構造単位は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。上記の樹脂は、通常のラジカル重合法により合成することができる。上記繰返し構造単位を有する本発明の樹脂(A)の好ましい分子量は、重量平均で1,000~200,000であり、更に好ましくは3,000~20,000の範囲で使用される。分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は通常1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~2の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターン側の側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

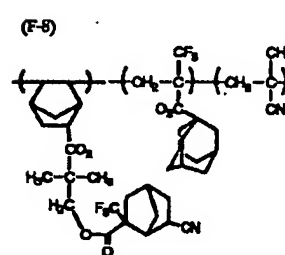
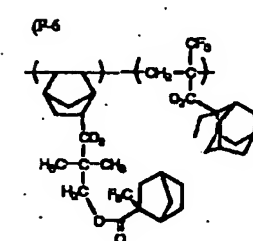
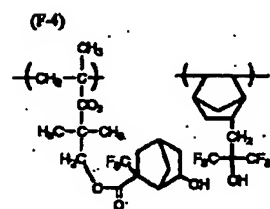
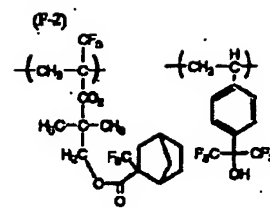
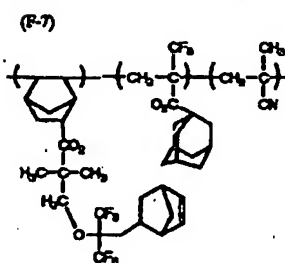
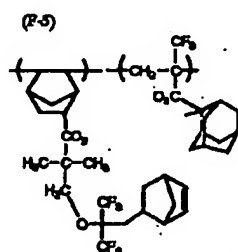
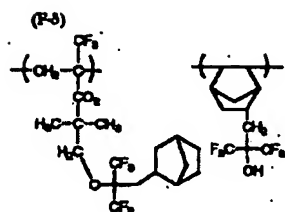
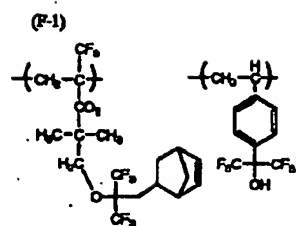
40 【0067】本発明の樹脂(A)の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に50~99.5重量%、好ましくは80~99重量%、更に好ましくは90~98重量%の範囲で使用される。

【0068】以下に、樹脂の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

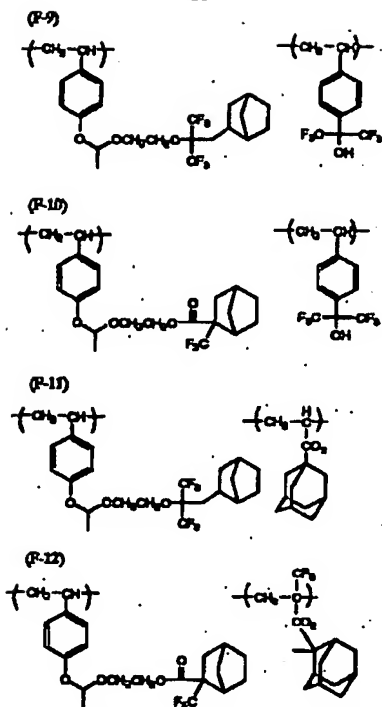
【0069】

【化18】

23



25



【0071】(2) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(B成分)

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線、特にF₂エキシマレーザー光の照射により、酸を発生する化合物を含有する。活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物としては、一般に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物(光酸発生剤)として使用されている化合物の中から選択することができる。即ち、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物から適宜選択して使用することができる。

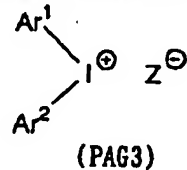
【0072】このような化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974), T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアソニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984), C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988), 米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977), Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(198

26

8), 欧州特許第104,143号、同339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985), J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055(1978), W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984), J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985), J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981), J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979), 欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977), J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレンニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-6281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986), T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980), D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986), 特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987), E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985), Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987), B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24)2205(1973), D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965), P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975), M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975), J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988), S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985), H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988), P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972), S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985), E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6), F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988), 欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8), G. Berner e

et al, J. Rad. Curing, 13(4), W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983), Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3), 欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0073】本発明に於いては、活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物として、活性光線又は放射線の照射により有機スルホン酸を発生する化合物(B1)が好ましい。活性光線又は放射線の照射により*



【0078】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 Z^- は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。また R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。 Ar^1 、 Ar^2 、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} としてのアリール基としては、好ましくは、炭素数6~14のアリール基、アルキル基としては、好ましくは炭素数1~8のアルキル基である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数2~9のアルコキシカルボニル基、炭素数2~9のアルキルカルボニルアミノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子及びフェニルチオ基であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数5~14のアリール基、炭素数6~15のアリールカルボニル基、カルボキシ基及びハロゲン原子を挙げることができる。

【0077】 Z^- のスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、少なくとも1つのフッ素原子を有する炭素数1~20の脂肪族炭化水素及び炭素数5~20の芳香族炭化水素を挙げることができる。これらは置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数1~10のフッ素置換していてもよいアルコキシ基、炭素数2~11のフッ素置換していてもよいアルコキシカルボニル基、フェニルアミノ基、フェニルカルボニル基、ハロゲン原子、水酸基を挙げることができる。芳香族炭化水素に対しては、さらに炭素数1~15のアルキル基を挙げることができる。尚、脂肪族スルホン酸アニオンについ

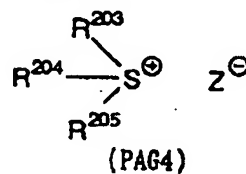
*有機スルホン酸を発生する化合物(B1)としては、活性光線又は放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物(B1a)と、活性光線又は放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物(B1b)とを挙げることができる。

【0074】(B1a)活性光線又は放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物

活性光線又は放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物としては、例えば、下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩を挙げることができる。

【0075】

【化20】

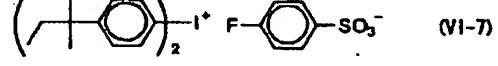
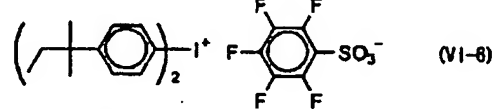
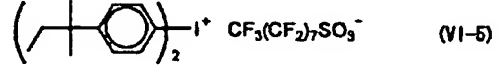


ては、特に、フッ素原子をスルホン酸の α 炭素原子上に有するアニオンは、酸強度が高く、フッ素原子を有さないアニオンに対して容易に塩交換を行う傾向にある。また、パーフルオロ脂肪族スルホン酸は更に酸強度が高い。

【0078】以下に具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0079】

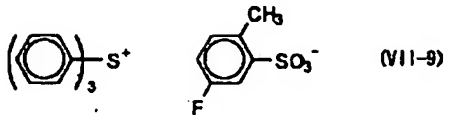
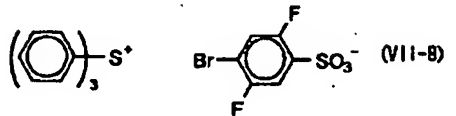
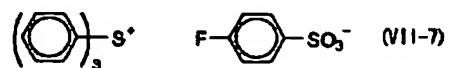
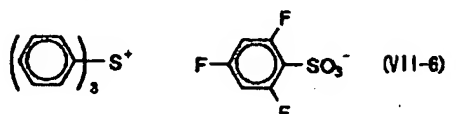
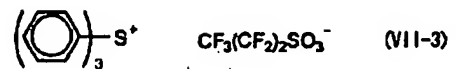
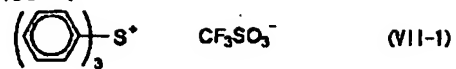
【化21】



【0080】

29

〔化22〕



〔0081〕

〔化23〕

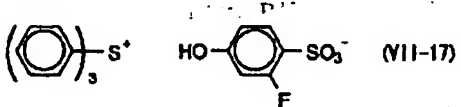
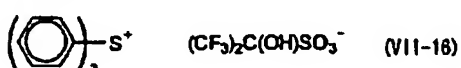
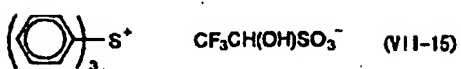
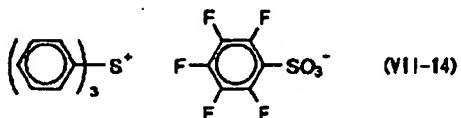
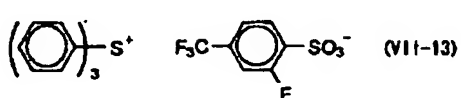
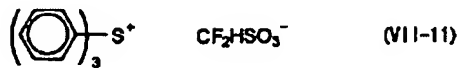
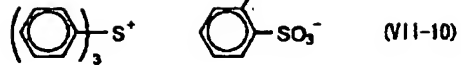
10

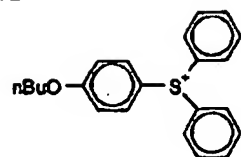
20

〔0082〕

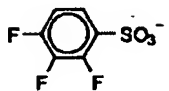
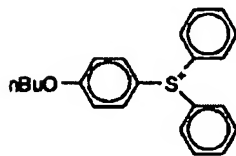
〔化24〕

30

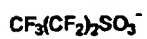
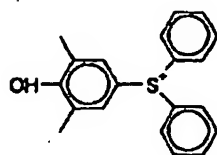




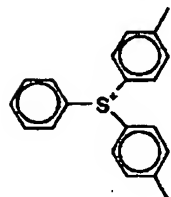
(VII-19)



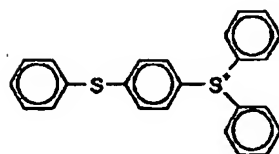
(VII-20)



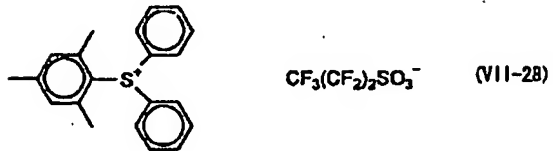
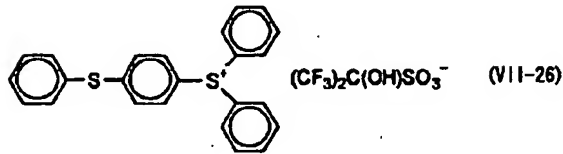
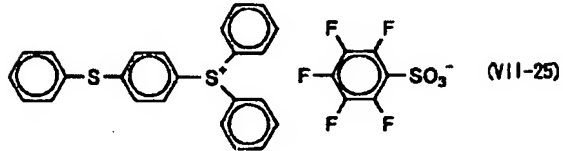
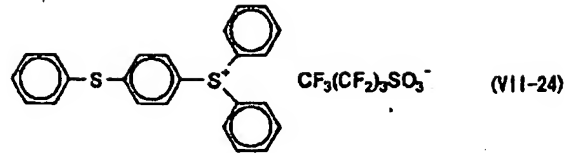
(VII-21)



(VII-22)

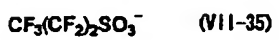
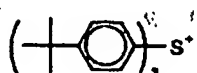
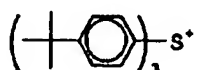
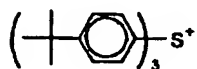
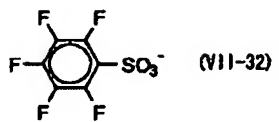
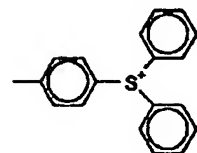
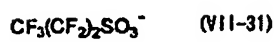
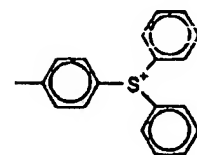
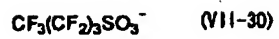
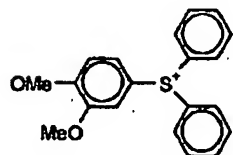
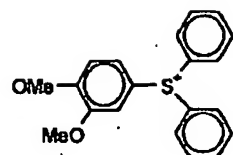


(VII-23)



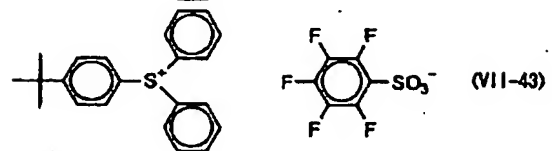
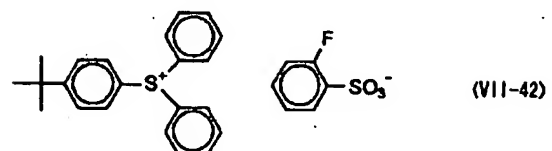
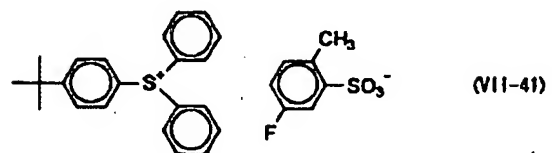
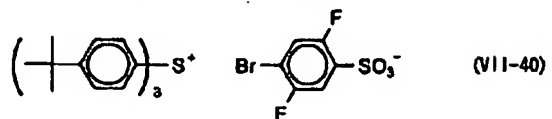
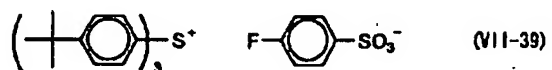
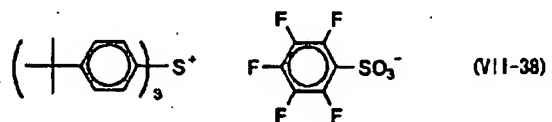
[0084]

[化26]

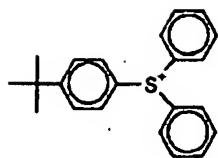


[0085]

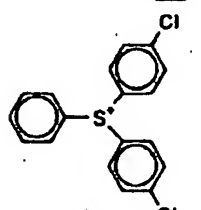
[化27]



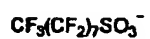
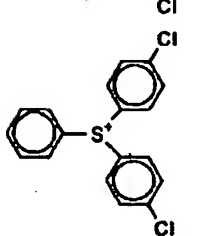
39



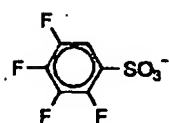
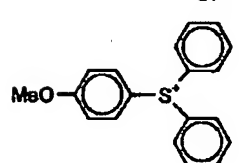
(VII-44)



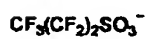
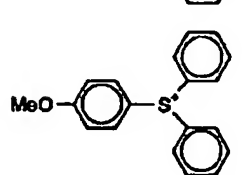
(VII-45)



(VII-46)



(VII-47)



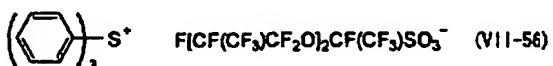
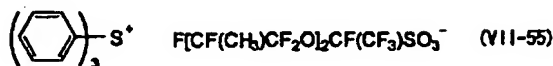
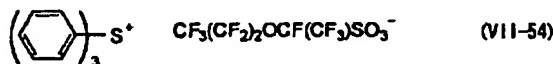
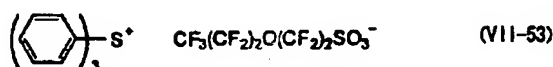
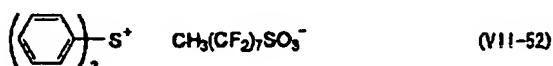
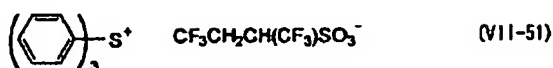
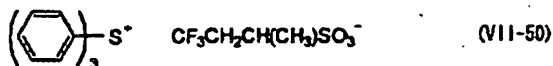
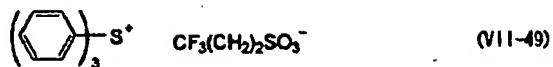
(VII-48)

[0087]

[化28]

41

42



【0088】〔B1b〕活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物

活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物としては、例えば、先の一般式

〔PAG3〕及び〔PAG4〕において、Z⁻がフッ素

原子を有しないスルホン酸アニオンであるヨードニウム 30

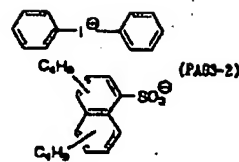
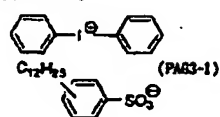
塩及びスルホニウム塩を挙げることができる。

【0089】具体例としては以下に示す化合物が挙げら

れるが、これらに限定されるものではない。

【0090】

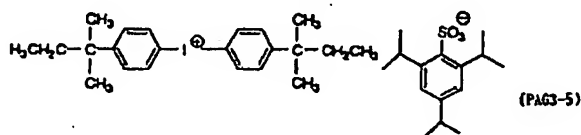
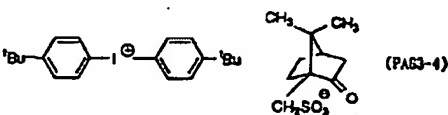
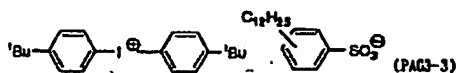
*〔化30〕



【0091】

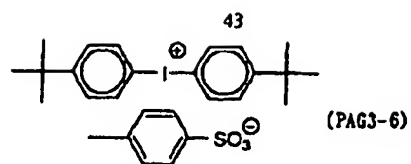
〔化31〕

*



【0092】

〔化32〕

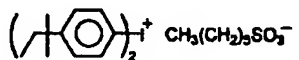


* [0094]
[化34]

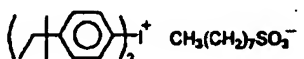
[0093]

[化33]

(PAG3-7)

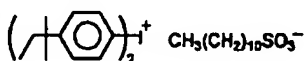


(PAG3-8)

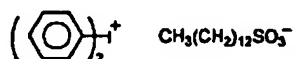


10

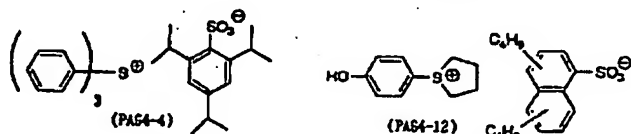
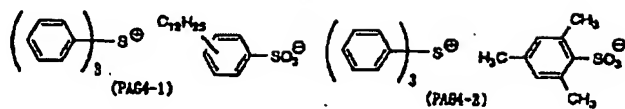
(PAG3-9)



(PAG3-10)

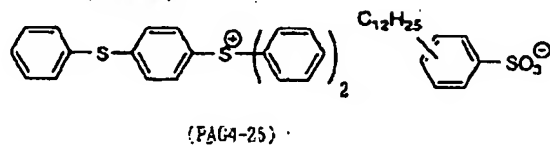
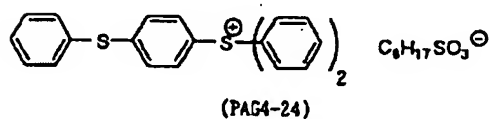
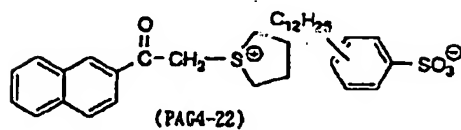
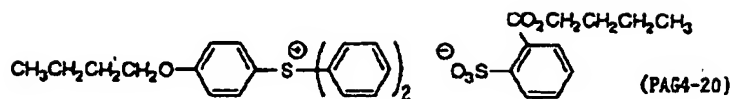
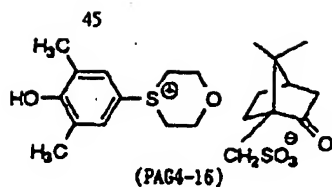


*



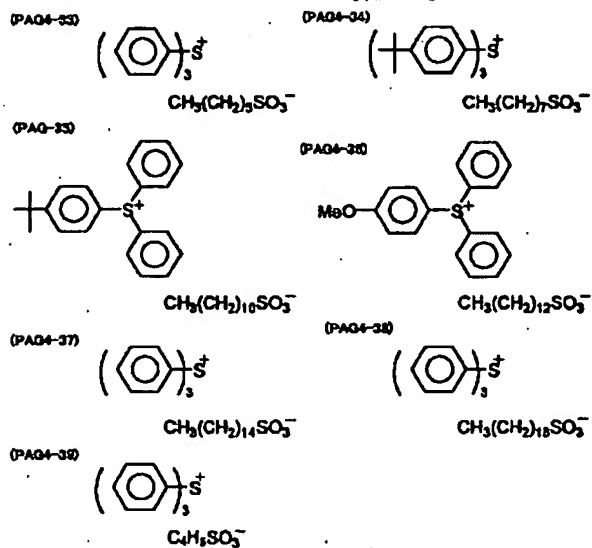
[0095]

[化35]



【0096】

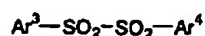
* * 【化36】



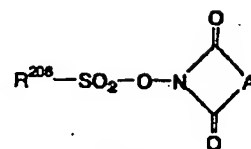
【0097】また、下記一般式 (PAG5) で表される
ジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表される
イミノスルホネート誘導体を挙げることができる。

【0098】

【化37】



(PAG5)

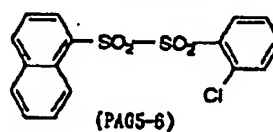
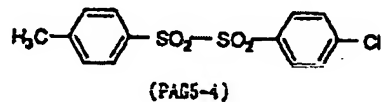
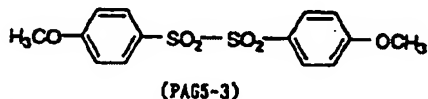
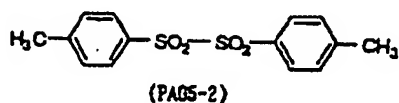
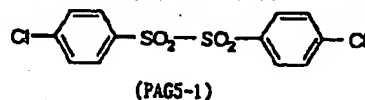


(PAG6)

【0099】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは
50 くは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは

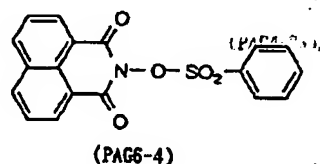
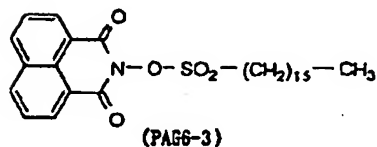
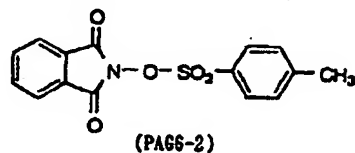
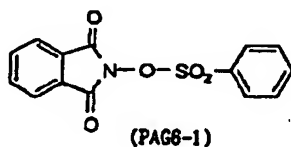
未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0100】具体例としては以下に示す化合物が挙げら*



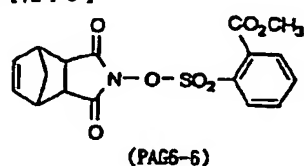
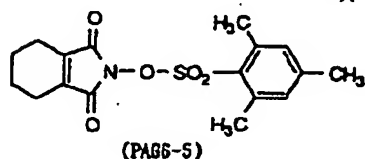
【0102】

※ ※ 【化39】



【0103】

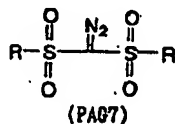
★ ★ 【化40】



【0104】また、下記一般式(PAG7)で表されるジアゾジスルホン誘導体を挙げることができる。

【0105】

【化41】

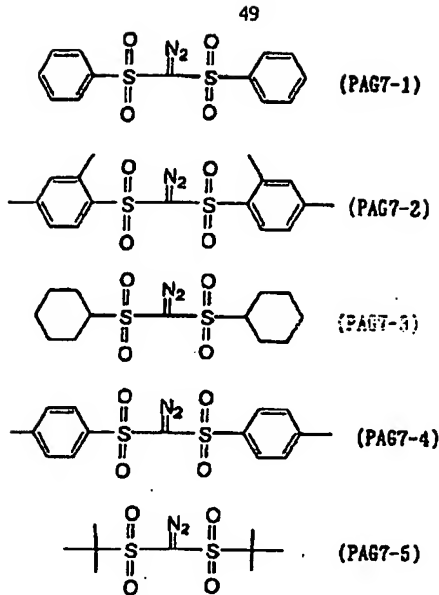


【0106】式中、Rは、直鎖、分枝又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【0107】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0108】

【化42】



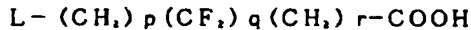
【0109】上記【B1a】及び【B1b】の化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。また、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものをを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0110】本発明に於いては、活性光線又は放射線の照射により有機スルホン酸を発生する化合物（B1）と共に、酸の作用により分解してカルボン酸を発生する化合物若しくはアニオンとしてカルボン酸を有する化合物（B2）を使用することが好ましい。酸の作用により分解してカルボン酸を発生する化合物若しくはアニオンとしてカルボン酸を有する化合物（B2）としては、酸の作用により分解してフッ素含有カルボン酸を発生する化合物若しくはアニオンとしてフッ素含有カルボン酸を有する化合物（B2a）と、酸の作用により分解してフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物若しくはアニオンとしてフッ素非含有カルボン酸を有する化合物（B2

b）とを挙げることができる。

【0111】【B2a】酸の作用により分解してフッ素含有カルボン酸を発生する化合物及びアニオンとしてフッ素含有カルボン酸を有するイオン性化合物フッ素含有カルボン酸としては、フッ素置換された脂肪族カルボン酸と、フッ素置換された芳香族カルボン酸を挙げることができる。

【0112】フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カブロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸等の脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。これらは、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、その脂肪族鎖の中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボキシ基、スルホニル基などの連結基を含んでいるものが好ましい。好ましいフッ素置換された脂肪族カルボン酸として、下記の一般式で表されるものを挙げることができる。



一般式中、Lは、水素原子又はフッ素原子を表す。p及びrは、各々独立に0～15の整数、qは1～15の整数を表す。この一般式におけるアルキル鎖の水素原子又はフッ素原子は、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基（好ましくは炭素数1～5）、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）、または、水酸基で置換されていてもよい。上記フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、好ましくはその炭素数が2～20、より好ましくは4～20である飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。この炭素数を4個以上とすることで、発生するカルボン酸分解性の拉散性が低下し、露光から後加熱までの経時による線幅変化をより抑制できる。なかでも、炭素数4～18個の直鎖又は分岐飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が好ましい。

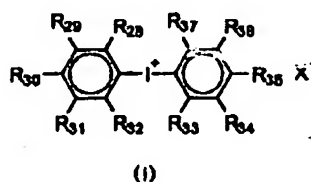
【0113】フッ素置換された芳香族カルボン酸としては、炭素数が7～20、より好ましくは7～15であり、更に好ましくは7～11である芳香族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。具体的には、安息香酸、置換安息香酸、ナフトエ酸、置換ナフトエ酸、アントラセンカルボン酸、置換アントラセンカルボン酸（ここで、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる）等の芳香族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。なかでも、安息香酸、置換安息香酸のフッ素置換物が好ましい。

【0114】これらフッ素原子で置換された脂肪族或いは芳香族のカルボン酸は、カルボキシ基以外の骨格に

51

存在する水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたものであり、特に好ましくはカルボキシ基以外の骨格に存在する水素原子すべてがフッ素原子で置換された脂肪族或いは芳香族のカルボン酸（パーフルオロ飽和脂肪族カルボン酸或いはパーフルオロ芳香族カルボン酸）である。これにより、感度が一層優れるようになる。尚、脂肪族カルボン酸アニオンについては、特に、フッ素原子をカルボン酸の α 炭素原子上に有するアニオンは、酸強度が高く、フッ素原子を有さないカルボン酸アニオンに対して容易に塩交換を行う傾向にある。また、パーフルオロ脂肪族カルボン酸は更に酸強度が高い。

【0115】酸の作用により分解してフッ素含有カルボン酸を発生する化合物としては、上記のようなフッ素原*

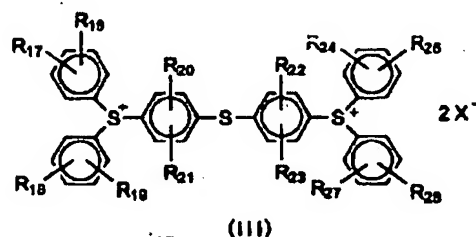
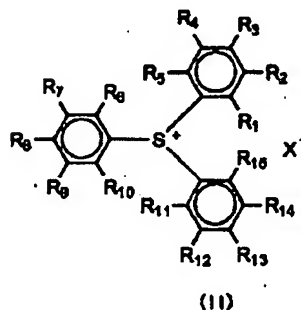


52

*子で置換された脂肪族或いは芳香族のカルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物（スルホニウム塩、ヨードニウム塩等）、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物或いはニトロベンジルエステル化合物等が挙げられる。より好ましくは下記一般式（I）～（III）で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物は、酸の作用により分解して一般式（I）～（III）のX⁻に相当する少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族或いは芳香族のカルボン酸を発生する。

【0116】

【化43】



【0117】（上記式中、R₁～R₃₁は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または-S-R₃₁基を表す。ここでR₃₁は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。X⁻は、少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族或いは芳香族のカルボン酸のアニオンである。）X⁻は、好ましくはパーフルオロ脂肪族カルボン酸或いはパーフルオロ芳香族カルボン酸のアニオンであり、特に好ましくは炭素数4個以上のフッ素置換アルキルカルボン酸のアニオンである。

【0118】一般式（I）～（III）における、R₁～R₃₁の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが

挙げられる。R₁～R₃₁のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。R₁～R₃₁のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。R₃₁のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数6～14個のものが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよい。これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0119】本発明で用いられる一般式（I）～（III）で表されるヨードニウム化合物或いはスルホニウム化合物は、その対アニオンX⁻として、少なくとも1

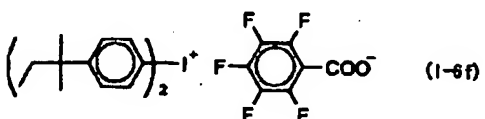
つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンを有する。これらのアニオンは、該カルボン酸(-COOH)の水素原子が離脱したアニオン(-COO⁻)である。

【0120】以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

一般式(I)で表される化合物の具体例(I-1f)~(I-36f):

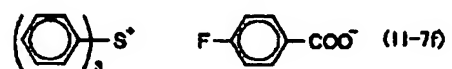
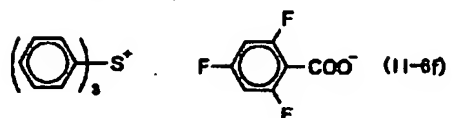
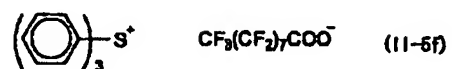
【0121】

【化44】



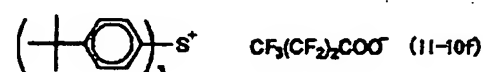
【0122】一般式(II)で表される化合物の具体例(II-1f)~(II-67f):

【化45】



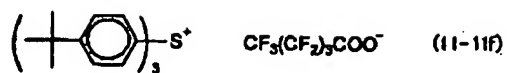
【0123】

【化46】

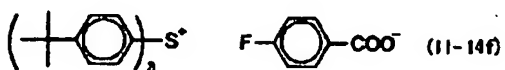
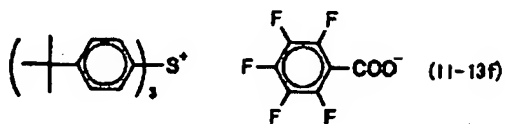
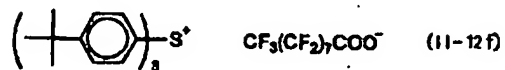


【0124】

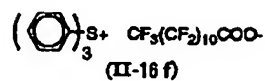
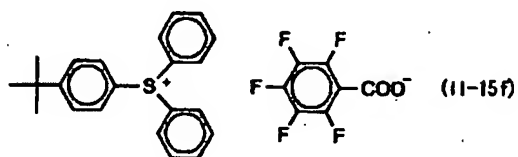
【化47】



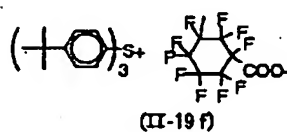
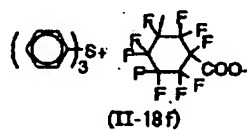
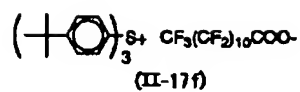
* [0125]
[化48]



10



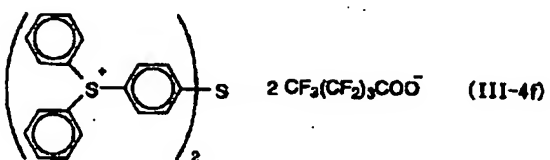
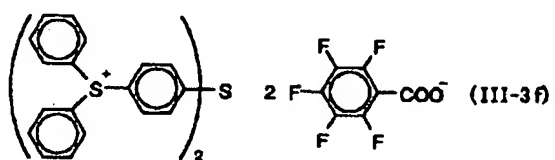
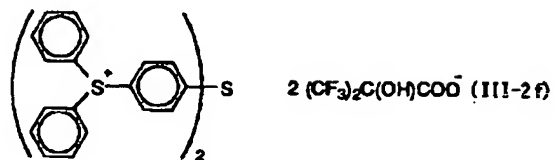
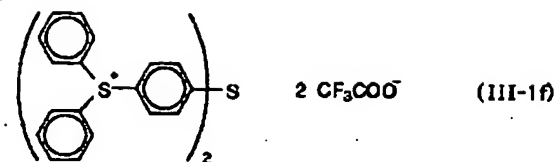
*



[0126] 一般式(III)で表される化合物の具体例
(III-1f) ~ (III-4f) :

[0127]
[化49]

57

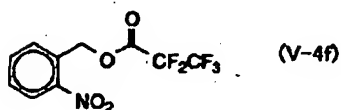
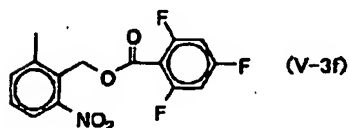
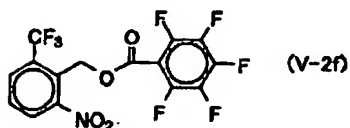
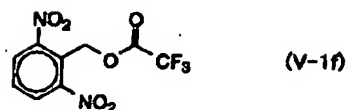
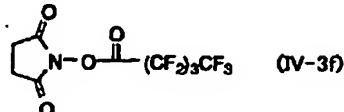
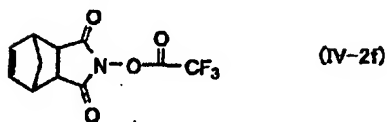
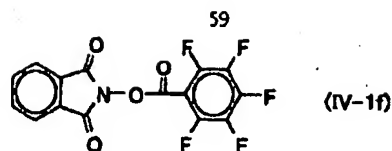


【0128】その他の化合物の具体例 (IV-1f) ~

(V~4f) :

【0129】

【化50】



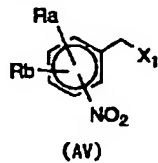
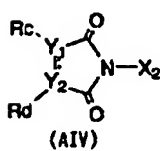
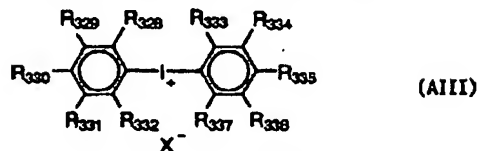
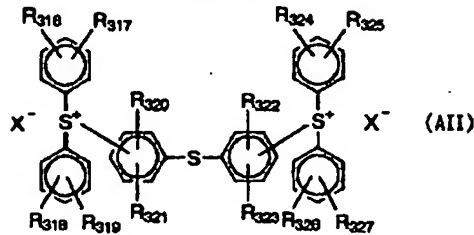
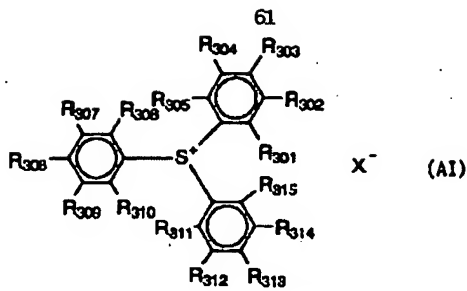
【0130】上記一般式(I)で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するカルボン酸に塩交換することにより合成可能である。一般式(II)、一般式(III)で表される化合物は、例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するカルボン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸/五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のカルボン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0131】アニオン部分としてのフッ素置換されたカルボン酸は、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものを用いたものも好ましい。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」(監修:石川延男、発行:株式会社シーエムシー、1987)の117~118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」(Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995)の747-752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、沃化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である(Scheme-1に例を示した)。テロマー法による合成においては炭素鎖長の異なる複数の化合物の混合物が得られるが、これを混合物のまま使用してもよいし、精製して用いてもよい。

【0132】(B2b)酸の作用により分解してフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物及びアニオンとしてフッ素非含有カルボン酸を有するイオン性化合物酸の作用により分解してフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物及びアニオンとしてフッ素非含有カルボン酸を有するイオン性化合物としては、例えば、下記一般式(A1)~(A5)で示される化合物を挙げることができる。

【0133】

【化51】



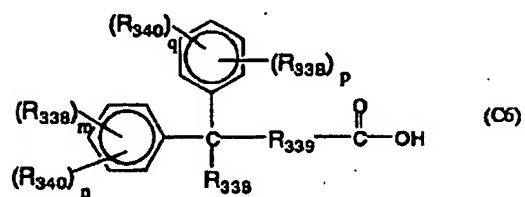
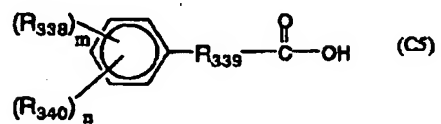
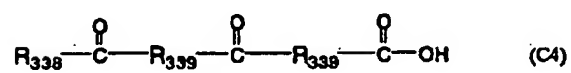
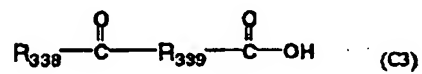
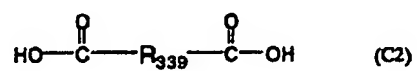
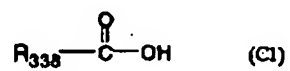
10

【0134】上記式において、 $R_{301} \sim R_{317}$ は、各々独立に水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-S-R_0$ 基を表す。 R_0 は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。 R_a 、 R_b は、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。 R_c 、 R_d は、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表す。 R_c と R_d とが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）を形成してもよい。 Y_1 、 Y_2 は、炭素原子を表し、 Y_1-Y_2 結合は、単結合でも2重結合でもよい。上記 X^- は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになったものを表す。 X_1 、 X_2 は、各々独立に、下記式で示されるカルボン酸化合物がカルボキシル基部分でエステル基となったものを表す。

【0135】

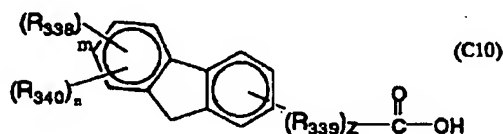
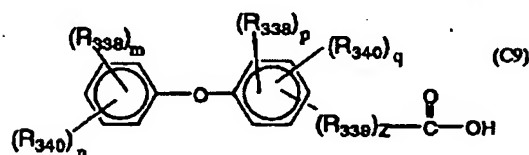
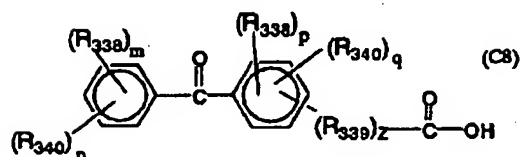
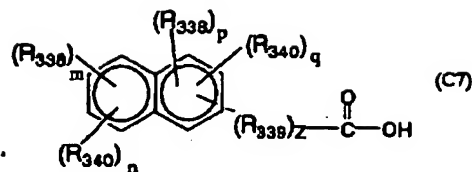
【化52】

20



【0136】

【化53】



【0137】上記式中、 R_{338} は、炭素数1~30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシル基、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および/または水酸基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および/または水酸基で置換された基、あるいは炭素数8~20の置換もしくは非置換のアリール基を示す。ここで、アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0138】 R_{339} は、単結合あるいは、炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基、前記アルキレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および/または水酸基で置換された基、前記アルケニレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された基、あるいは炭素数2~20のアルコキアルキレン基を示し、複数存在する R_{339} は相互に同一でも異なってもよい。

【0139】 R_{340} は水酸基またはハロゲン原子を示し、複数存在する R_{340} は相互に同一でも異なってもよい。 m 、 n 、 p および q は各々独立に、0~3の整数で、 $m+n \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ である。 z は0または1である。

【0140】前記一般式(AI)~(AV)における、 $R_{301} \sim R_{307}$ 、 Ra 、 Rb 、 Rc 、 Rd 、 Re における直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。 $R_{301} \sim R_{307}$ 、 Ra 、 Rb のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。 $R_{301} \sim R_{307}$ 、 Ra 、 Rb 、 Rc 、 Rd のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 Rc 、 Rd のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6~14個のものが挙げられる。これらの置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素

原子、沃素原子)、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0141】RcとRdとが結合して形成する、芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素(これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい)としては、ベンゼン構造、ナフタレン構造、シクロヘキサン構造、ノルボルネン構造、オキサビシクロ構造等が挙げられる。

【0142】本発明で使用される一般式(A1)~(A111)で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオンX⁻として、上記式(C1)~(C10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシル基(-COOH)がアニオン(-COO⁻)となったものを含む。本発明で使用される一般式(AIV)~(AV)で表される化合物は、置換基X₁、X₂として、上記式(C1)~(C10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシル基(-COOH)がエステル基(-COO-)となった置換基を含む。

【0143】R_{1,2,3}における、炭素数1~30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基(ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい)としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、1-エトキ*

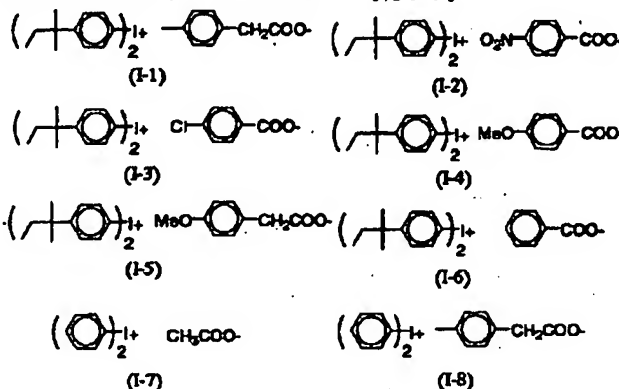
*シエチル、アダマンチル等が挙げられる。炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基としては、エテニル、プロベニル、イソプロベニル、シクロヘキセン等が挙げられる。炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基としては、アセチレン、プロベニレン等が挙げられる。炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、イソブトキシ、ドデシルオキシ等が挙げられる。炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0144】R_{1,2,3}における、炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基(ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい)、としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、エトキシエチレン、シクロヘキシレン等が挙げられる。炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。

【0145】具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

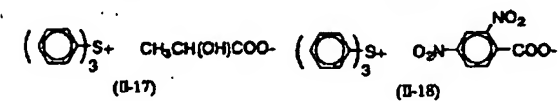
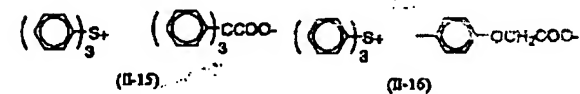
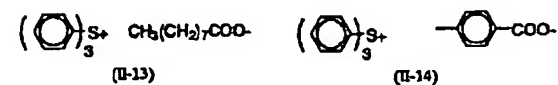
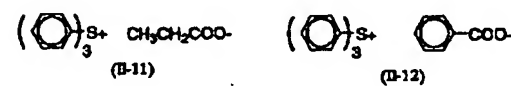
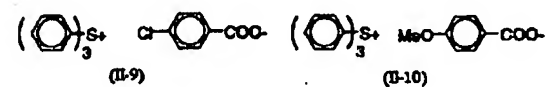
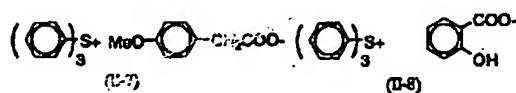
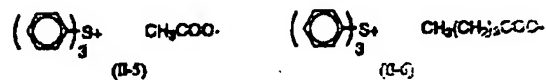
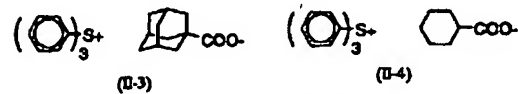
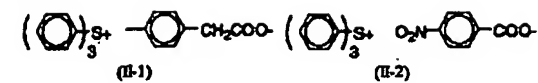
【0146】

【化54】



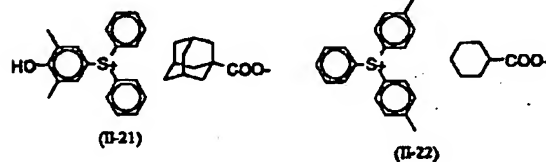
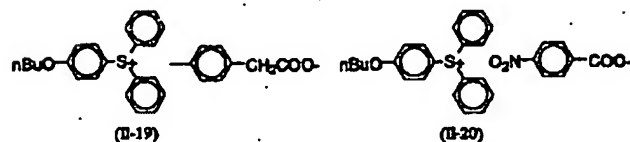
【0147】

40 【化55】



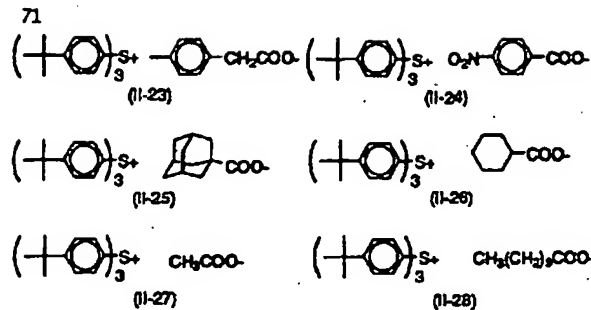
[0148]

* * [化56]



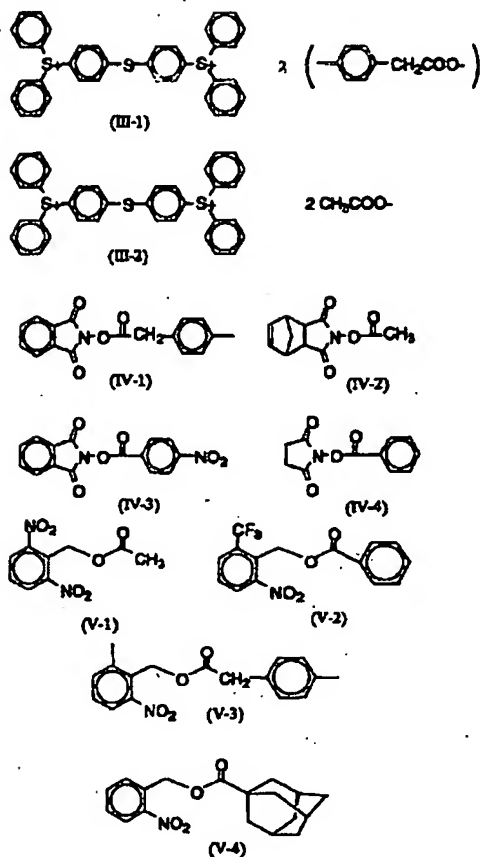
[0149]

[化57]



【0150】

【化58】



【0151】一般式(AI)、一般式(AII)、一般式(AIII)で表される化合物は、米国特許第3,734,928号明細書に記載の方法、Macromolecules, vol. 10,1307(1977), Journal of Organic Chemistry, vol. 55, 4222(1990), J. Radiat. Curing, vol. 5(1), 2(1978)に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。一般式(AIV)、一般式(AV)で表される化合物は、N-ヒドロキシミド化合物とカルボン酸クロリドを塩基性条件下で反応させる、あるいはニトロベンジルアルコールとカルボン酸クロリドを塩基性条件下で反応させることにより得

10 られる。

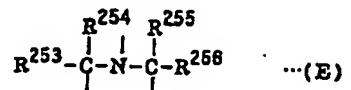
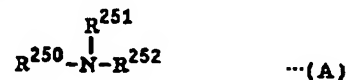
【0152】上記B1a及びB1b成分の添加量の重量比、及びB1成分とB2成分の添加量の重量比は、通常1/1~100/0、好ましくは1/1~10/1、特に好ましくは2/1~5/1である。B1成分とB2成分の合計量は、組成物全固形分に対し、通常0.5~20重量%、好ましくは0.75~15重量%、より好ましくは1~10重量%の範囲である。B1成分及びB2成分は各々複数種含有してもよい。

【0153】[3]有機塩基性化合物

20 本発明の組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散(解像度の劣化)を防止する目的で、有機塩基性化合物を添加するのが好ましい。有機塩基性化合物としては、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基性化合物であり、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。具体的には下記式(A)~(E)の構造を挙げることができる。

30 【0154】

【化59】



【0155】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のアミノアルキル基、炭素数1~6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20個

の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{111} と R^{112} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{111} 、 R^{112} 、 R^{113} 及び R^{114} は、同一でも異なってもよく、炭素数1〜6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0156】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のビヘラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0157】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0158】3-アミノピロリジン、ビヘラジン、N-(2-アミノエチル)ビヘラジン、N-(2-アミノエチル)ビヘリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルビヘリジン、4-ビヘリジノビヘリジン、2-イミノビヘリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエ

チル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0159】酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5〜300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります。また、300を超えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合があります。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0〜200、更に好ましくは7.0〜150である。

【0160】[4]界面活性剤

本発明の組成物は、界面活性剤、特にフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。すなわち、本発明の組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。これらフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。

【0161】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0162】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%〜2重量%、好ましくは0.01重量%〜1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0163】[5]溶剤

本発明の組成物は、上記(a)及び(b)成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノ

ン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、ヒルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0184】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン/二酸化シリコン皮膜、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明の組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0185】本発明の組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0186】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容はこれにより限定されるものではない。

【0187】＜A成分の合成＞

合成例1（先に例示した（F-1）の合成）

3-（2-ヒドロキシ-3,3-ビス（トリフルオロメチル）エチル）ノルボルネン54.8gをDMFに溶かしたところに、2-クロロメチル-2-ヒドロキシプロパン21.6gを加え、そこにNaOH8.0gを添加した。そのまま100℃にて3時間加熱した。反応液を室温に戻した後、酢酸エチル300mlを加えた後、蒸留水

1Lを加えてから分液ロートにて分液を行い、酢酸エチル層を分取した。再度、蒸留水1Lを加えて分液ロートにて分液操作を行い洗浄し、酢酸エチル層を回収した。エバポレーターにて溶媒を除いた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して、アルコール中間体となる4-（ノルボルネンメチル）-5,5,5-トリフルオロ-2-メチル-4-トリフルオロメチル）ペンタノールを得た。α-トリフルオロ酢酸塩化物と上記アルコールをDBU存在下で反応させてモノマーを得た。4-（2-ヒドロキシ-ヘキサフルオロイソプロピル）ステレン13.5gと上記モノマー23.4gをテトラヒドロフラン（THF）100mlに加えたのち、窒素気流下で65℃まで加熱した。そこへアゾ系重合開始剤V-65（和光純薬工業（株）製）1.24gを添加し、そのまま8時間攪拌下にて反応させた。反応液にヘキサン500mlを加えてポリマーを沈殿させたのち、上層をデカンテーションにて除去した。残った粘調なポリマーをアセトン50mlに溶かし、再度ヘキサン1Lを加えることで、ポリマーを分別処理し、未反応モノマーおよびオリゴマー成分を除去した。得られたポリマーをGPCにて分子量測定を行ったところ、重量平均分子量は14000、分散度は1.5であった。同様に先に例示した樹脂（F-2）～（F-12）を合成した。得られたポリマー及び比較例の樹脂（C1）のモル組成比、重量平均分子量、分散度を下記表1に示す。

【0188】

【表1】

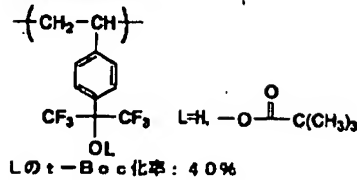
樹脂	モル組成比	重量平均分子量	分散度
(F-1)	50/50	16000	1.5
(F-2)	50/50	12000	1.5
(F-3)	50/50	8500	1.5
(F-4)	50/50	6300	1.5
(F-5)	70/30	6300	1.5
(F-6)	70/30	15000	1.5
(F-7)	50/10/30	6300	1.5
(F-8)	50/10/30	7900	1.4
(F-9)	50/50	15000	1.4
(F-10)	50/40	9400	1.5
(F-11)	50/40	9500	1.5
(F-12)	50/50	9500	1.5
(C-1)	50/40	12000	1.5

【0189】比較例の樹脂（C1）の構造を下記に示す。尚、樹脂（F-1）～（F-12）の構造は先に例示したものである

【0170】

【化60】

比較例の樹脂(C1)



【0171】<B成分の合成>

合成例1 (トリフェニルスルホニウムノナフロブタン
スルホネート(VII-4)の合成)

トリフェニルスルホニウムヨージド20gをメタノール
500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加え
て室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を
除いた後、この溶液にノナフロブタンスルホニックア
シッド14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られ
た油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて
十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカント
で除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾
燥すると目的物が18g得られた。

【0172】合成例2 (トリフェニルスルホニウム
4-ドデシルベンゼンスルホネート(PAG4-1)の
合成)

トリフェニルスルホニウムヨージド10gをメタノール
500mlに溶解させ、これに酸化銀4.44gを加え
て室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を
除いた後、この溶液に4-ドデシルベンゼンスルホニク

* クアシッド4.67gを加え、この溶液を濃縮した。得
られた油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加
えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカ
ントで除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減
圧乾燥すると目的物が8g得られた。

【0173】合成例3 (トリフェニルスルホニウムノ
ナフロペンタノエート(II-4f)の合成)

トリフェニルスルホニウムヨージド20gをメタノール
500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加え
て室温で4時間攪拌した。反応液をろ過して銀化合物を
除いた後、この溶液にノナフロペンタノニックアシ
ッド14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油
状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて十分
に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカントで
除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥
すると目的物が18g得られた。

【0174】【実施例1~12及び比較例1】下記表2

に示す樹脂1.2g、酸発生剤B1成分:0.024
g、酸発生剤B2成分:0.006g、界面活性剤:ポ
リマー溶液に対し100ppm、有機塩基性化合物:
0.0012gを溶剤19.8gに溶解したポリマー溶
液を0.1μmのテフロン(登録商標)フィルターで濾
過しポジ型レジスト液を調製した。

【0175】

【表2】

表2

例番号	樹脂	酸発生剤(B1) (質量比)	酸発生剤(B2) (質量比)	界面活性 (質量比)	有機塩基性 化合物	溶剤
1	(P-1)	(VII-4)		S-1	P-1	P-1
2	(P-2)	(VII-14)		S-2	P-1	P-1
3	(P-3)	(VII-4)		S-2	P-2	P-1
4	(P-4)	(VII-24)		S-2	P-1	P-1
5	(P-5)	(VII-4)		S-2	P-1	P-1
6	(P-6)	(VII-14)		S-2	P-1	P-2
7	(P-7)	(VII-24)/(VII-4)		S-2/S-1	P-1	P-1
8	(P-8)	(VII-44)/(VII-4)		S-2	P-1	P-1
9	(P-9)	(VII-64)	(II-4f)	S-2	P-1	P-1
10	(P-10)	(VII-86)/(VII-4)	(II-5f)	S-2	P-1	P-1
11	(P-11)	(VII-4)		S-2	P-2	P-2
12	(P-12)	(VII-4)		S-2	P-1	P-1
比較例 1	(Q-1)	(VII-4)		S-2	P-1	P-1

【0176】表2における記号の内容は以下のとおりで
ある。

N-1:ヘキサメチレンテトラミン

N-2:1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノ
ネン

W-1:メガファックF176(大日本インキ化学工業
(株)製)(フッ素系)

W-2:メガファックR08(大日本インキ化学工業
(株)製)(フッ素及びシリコン系)

S-2:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセ
テート

S-3:プロピレングリコールモノメチルエーテル

【0177】上記のように調製したポジ型レジスト液を
スピンコータを利用して反射防止膜(DUV42-6 BrewerS
cience, Inc.製)を塗布したシリコンウエハー上に均
一に塗布し、120℃60秒間加熱乾燥を行い、膜厚
0.1μmのポジ型レジスト膜を形成した。このレジス
ト膜に対し、マイクロステッパーを用いラインアンドス

ベース用マスク（線幅：160nm、ライン/スペース＝1/1）を使用してパターン露光し、露光後すぐに110℃90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で23℃にて30秒間現像し、30秒間純粋にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンを下記の方法でレジスト性能を評価した。

【0178】〔ラインエッジラフネス〕ラインパターンの長手方向のエッジ5μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長SEM（（株）日立製作所製S-8840）により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0179】〔現像欠陥〕上記のようにして得られたレジストパターンについて、ケーエルエー・テンコール社製のKLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を測定結果とした。性能評価結果を、下記表3に示す。

*【表3】

表3

実測例	ラインエッジラフネス(μm)	現像欠陥数(個)
1	9.9	15
2	11.2	15
3	12.5	19
4	10.9	19
5	11.8	19
6	12.4	21
7	8.6	25
8	8.8	19
9	8.9	25
10	8.6	25
11	10.9	19
12	12.5	19
比較例1	15.8	79

【0180】表3の結果より、本発明の組成物はラインエッジラフネス及び現像欠陥が小さく、良好であることが判る。

【0181】

【発明の効果】本発明により、ラインエッジラフネス及び現像欠陥が改善されたポジ型レジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 知也
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) ZH025 AA03 AA04 AB16 AC04 AC08
AD03 BE00 BE10 BG00 CB08
CB14 CB16 CC03 FA17